



**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

# **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

## **ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ IV VOL.**  
**ВЫП. 1 (11) ISSUE**

**Март 1967 March**

**ТАРТУ ★ TARTU**

**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ IV VOL.**  
**ВЫП. 1 (11) ISSUE**

**Март 1967 March**

**ТАРТУ ★ TARTU**

# СОДЕРЖАНИЕ

## I Эффекты строения

стр.

|  |    |
|--|----|
| И.С. Бердинский, Г.С. Посягин, В.Ф. Усть-<br>Качкинцев, Н.Ф. Глухов, Замещенные<br>гидразиды оксикарбоновых кислот. XLIV. Кинети-<br>ка бензоллирования арилгидразидов бензиловой<br>кислоты. . . . .  | 9  |
| А. Ту ул м е т с, Реакционная способность алкилмагни-<br>бромидов . . . . .  | 17 |
| А.В. Ф ин к е л ь ш т е й н, В.В. И в а н о в, А. И.<br>Я р о ш е н к о, Спектры поглощения и реакцион-<br>ная способность некоторых ароматических соедине-<br>ний. IX. Гидрирование жирноароматических нитро-<br>заминов на скелетном никеле, модифицированном пал-<br>ладием . . . . . | 31 |
| В.А. П а л ь м, А.А. Н е й м ы ш е в а, И.Л. К н у н я н ц,<br>Корреляция констант скоростей нейтрального гидро-<br>лиза хлорангидридов диалкилфосфиновых кислот с<br>константами заместителей. Необычная зависимость<br>от стерического эффекта и гиперконъюгации. . . . .              | 38 |
| А.А. А в а н к с а а р, Е.В. Р о з е н г а р д, Взаимо-<br>действие фосфорорганических соединений с $\alpha$ -химо-<br>трипсином. Антихимотрипсиновая эффективность<br>О-н-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов . . . . .   | 46 |
| А.В. Ф ин к е л ь ш т е й н, В.В. И в а н о в, Спектры<br>поглощения и реакционная способность некоторых<br>ароматических соединений. X. Гидрирование заме-<br>щенных производных бензальдегида на палладиевом<br>контакте . . . . .   | 60 |
| Т.Д. С о к о л о в, С.В. Б о г а т к о в, Ю.Ф. М а л и-<br>н а, Б.В. У н к о в с к и й, Е.М. Ч е р к а с о-<br>в а, Основность 4,4-дизамещенных пиперидинов и<br>передача полярных эффектов через пиперидиновый<br>цикл . . . . .  | 68 |

|  |     |
|--|-----|
| М.А. С а л и м о в, Э.А. А г а е в а, Н.Л. Б а б а е в а.<br>Физико-химические свойства и реакционная способ-<br>ность некоторых производных фенола. I. Корреля-<br>ция потенциалов полуволн величиной сольватохром-<br>ного аффекта . . . . . | 80  |
| В.М. М а р о м я з, Изучение частоты ИК-поглощения $\text{SO}_2$<br>группы в арилтозилатах в зависимости от замес-<br>тителей . . . . .  | 87  |
| В.М. М а р е м я з, К вопросу о полярном влиянии орто-<br>заместителей . . . . .   | 96  |
| В.И. М и н к и н, В.А. Б р е н ь, Основность и строе-<br>ние азометинов и их структурных аналогов.<br>I. Влияние заместителей в альдигидном ядре на<br>основность ароматических азометинов . . . . .   | 112 |

## Эффекты среды

|   |     |
|---|-----|
| Т.К. Р о д и м а, Ю.Л. Х а л д и а, Исследование основ-<br>ности фенола, м-и п-нитрофенолов и бензамида мето-<br>дом распределения . . . . .  | 125 |
| Х.И. К у у р а, М. Л а а н и м а а, Л.Э.И. Э р р е л и н е,<br>Ю.Л. Х а л д и а, Исследование инфракрасных спек-<br>тров ацетона и 2-бутанона в системе $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ . . . | 142 |
| Е.С. Р у д а к о в, Г.П. В а л у е в а, В.П. Т р е т ь я -<br>к о в, Кинетика разложения жидкого третбутил-<br>хлорида . . . . .  | 150 |
| С. К а с ь к, А. Т у у л м е т с, Влияние растворителя<br>на реакцию Григьяра. I. Смеси этилового эфира и<br>тетрагидрофурана . . . . .   | 163 |
| Д. А с е н б у ш, А. Т у у л м е т с, Влияние раствори-<br>теля на реакцию Григьяра. II. Смеси этилового и<br>изопропилового эфиров . . . . .   | 174 |
| Т.К. Р о д и м а, Ю.Л. Х а л д и а, Исследование раст-<br>воримости некоторых нитросоединений в водных раст-<br>ворах серной кислоты . . . . .  | 181 |

### III. Механизмы реакций

- Э.И. А б л я к и м о в, К.А. М а к а р о в, Взаимодействие перекиси бензоила с N-алкиламинометакрилатами 191
- К. Х и н н о в, А. Т у у л м е т о, Кинетика реакций некоторых алкилмагниихалогенидов с пинаколином . . . 195
- Ю.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а, Исследование кинетики реакции бромирования ацетона в водных растворах хлорной кислоты . . . . . 205

# CONTENTS

## I Structural Effects

pp.  
(Summaries)

|   |    |
|---|----|
| I.S. Berdinskiĭ, G.S. Posyagin, V.F. Ust-Katchkintsev, N.F. Glukhov, Substituted hydrazides of hydroxylcarboxylic acid. XLIV. The kinetics of benzoilation of arylhydrazides of benzoic acid . . . . .                                  | 16 |
| A. Tulmet's, Reactivity of alkylmagnesium bromides . . . . .  | 28 |
| A.V. Finkel'stein, V.V. Ivanov, A.I. Jarosshenko, Absorption spectra and reactivity of some aromatic compounds. IX. Hydrogenisation of aliphatic-aromatic nitrozamines on Raney nickel, modified with palladium . . . . .               | 37 |
| V.A. Palm, A.A. Neimysheva, I.L. Knunints, The correlation of the neutral hydrolysis rates of dialkyl phosphonic chlorides with the substituent constants. An unusual dependence on the steric and hyperconjugative influence . . . . . | 44 |
| A.A. Aaviksaar, E.V. Rozengart, The interaction of organophosphorus compounds with $\alpha$ -chymotrypsin. Antichymotrypsin effectivity of the O-alkyl-S-butylmethylthiophosphonates . . . . .  | 58 |
| A.V. Finkel'stein, V.V. Ivanov, Absorption spectra and reactivity of some aromatic compounds. X. Hydrogenisation of substituted derivatives of benzaldehyde on palladium catalyst . . . . .   | 67 |
| T.D. Sokolova, S.V. Bogatkov, Ju.F. Malina, B.V. Unkovsky, E.M. Cherkasova, Basicity of 4,4-disubstituted piperidines and transmission of polar effects through piperidine ring . . . . .   | 78 |



|  |     |
|--|-----|
| M.A. Salimov, E.A. Agaeva, N.L. Babaeva,<br>Physico-chemical properties and reactivity of some phenol derivatives. I. Correlation of the half-wave potential by the value of solvatochromic effect . . . . . | 86  |
| V. Maremäe. The investigation of the infrared adsorption frequencies of $\text{SO}_2$ group in substituted aryltosylates . . . . .   | 94  |
| V. Maremäe. To the problem of the polar effect of orto-substituents . . . . .  | 109 |
| V.I. Minkin, V.A. Bren, Basicity and structure of azomethines and related compounds. I. The influence of aldehydic substituents on the basicity of aromatic azomethines . . . . .                            | 124 |

## II. Solvent Effects

|  |     |
|--|-----|
| T. Rodima, Ü. Haldna, A study of base strengths of phenol, m- and p-nitrophenols and benzamide by the distribytion method . . . . .                      | 139 |
| H. Kuura, M. Laanmaa, L. Erreline, Ü. Haldna, Infrared spectra of acetone and 2-butanone in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ . . . . . | 149 |
| E.S. Rudakov, G.P. Valueva, V.P. Tretyakov, The kinetics of decomposition of liquid tret-butyl chloride . . . . .  |     |
| S. Kask, A. Tuulmets, Effect of solvents on Grignard reaction. I. Mixtures of ethyl ether and tetrahydrofuran . . . . .                                  | 173 |
| J. Asenbush, A. Tuulmets, Effect of solvents on Grignard reaction. II. Mixtures of ethyl and isopropyl ethers . . . . .                                  | 180 |

|  |     |
|--|-----|
| T. R o d i m a, U. H a l d n a, A study of the solubilities of some nitro-compounds in the system $H_2O - H_2SO_4$ . . . . . | 190 |
|--|-----|

### III. Reaction Mechanisms

|   |     |
|---|-----|
| E.I. A b l y a k i m o v, K.A. M a k a r o v, Reaction of the benzoyl peroxide with N-alkylaminomethacrilates . . . . .                       | 194 |
| K. H i n n o v, A. T u u l m e t a, Kinetic of the reaction of some alkylmagnesium halides with pinacolene . . . . .                          | 203 |
| U.L. H a l d n a, H.J. K u u r a, Investigation of kinetics of the bromination of acetylene in aqueous solutions of perchloric acid . . . . . | 221 |

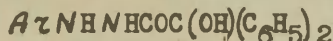


# ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИДЫ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. XLIU. КИНЕТИКА БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ АРИЛГИДРАЗИДОВ БЕНЗИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.

И. С. Бердинский, Г. С. Посягин, В. Ф. Усть-Качкинцев,  
Н. Ф. Глухов

Пермский государственный университет им. А. М. Горького  
Поступило 15 декабря 1966 г.

Ранее нами было показано [1], что фенилгидразид бензиловой кислоты в отличие от его *N*-ацетильного преацедрного обнаруживает анедную волну, высота которой пропорциональна концентрации фенилгидраида. Этот факт, дающий возможность определять концентрацию арилгидраида в присутствии его *N*-ацетильного преацедрного, был использован для изучения кинетики ацилирования арилгидраидов бензиловой кислоты [2-6]



( $Ar = C_6H_5$ ,  $p-CH_3C_6H_4$ ,  $m-CH_3C_6H_4$ ,  $p-CH_3OC_6H_4$ ,  $m-CH_3OC_6H_4$ ,

$p-BrC_6H_4$ ,  $m-BrC_6H_4$ ) бензоилхлоридом в бензольной среде.

## Методика

Бензол и хлористый бензоил были приготовлены для кинетических намерений по известным методам [7,8].

Арилгидраиды многократной перекристаллизацией довели до постоянной температуры плавления. Бензольные растворы арилгидраида и бензоилхлорида выдерживались в термостате при температуре опыта (намерения проводились при 40, 55 и 70°C) и смешивались. Для одного намерения использовалось 0,005 или 0,01 ммеля арилгидраида и 0,1 или 0,5 ммеля бензоилхлорида. Через опре-

деленное время реакция останавливалась добавлением бензольного раствора диэтиламина. Затем содержимое пробирки переносилось в фарфоровый тигель, выпаривалось досуха на водяной бане, и сухой остаток растворяли в 10 мл спирта. 2 мл спиртового раствора смешивались с 8 мл буферного раствора (рН 9-10) и вносились в полярографическую ячейку. Для удаления кислорода через ячейку в течение 30 минут пропускался электролитический водород. Полярограмма снималась на электронном полярографе ПА-3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Константы скоростей реакций рассчитывались по уравнению псевдомономолекулярной реакции. В конкретных условиях опыта, например при бензоилировании фенил-, м-толил-, м-анизилгидразидов, когда концентрация бензоилхлорида ( $\alpha$ ) в 50 раз превышала концентрацию арилгидразида ( $\beta$ ), с учетом численного значения величины  $\beta$  (см. таблицу 3) расчетное уравнение приобретает вид:

$$K = \frac{51,6}{t} \lg \frac{\beta}{\beta - x} \quad (1)$$

Вместо величин  $\beta$  и  $\beta - x$ , фигурирующих в выражении (1), подставляются пропорциональные им величины предельного тока  $i_d$ .

В таблицах 1 и 2 представлены типичные примеры кинетических измерений, а в таблице 3 - суммарные данные по кинетике бензоилирования арилгидразидов бензиловой кислоты. В таблице 3 приведены также значения энергий активации  $E_A$  и предэкспоненциального множителя  $A$  в уравнении:

$$K = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

Таблица 1. Кинетика бензоилирования м-толилгидразида бензиловой кислотой, температура 40°C

$$a = 0,04545 \text{ M} \quad b = 0,000909 \text{ M}$$

| Время<br>мин                      | 0               | 30   | 60   | 90   | 120  | 150  |
|-----------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| $i_a$<br>мА                       | 1,32            | 1,01 | 0,78 | 0,58 | 0,44 | 0,36 |
| $K \cdot 10^3$<br>л/моль·сек      | —               | 3,42 | 3,35 | 3,50 | 3,50 | 3,32 |
| Ксред. $\cdot 10^3$<br>л/моль·сек | $3,42 \pm 0,07$ |      |      |      |      |      |

Таблица 2. Кинетика бензоилирования м-анизилгидразида бензиловой кислотой, температура 70°C

$$a = 0,04545 \text{ M} \quad b = 0,000909 \text{ M}$$

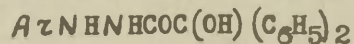
| Время<br>мин                      | 0               | 15   | 30   | 45   | 60   | 90   |
|-----------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| $i_a$<br>мА                       | 1,20            | 0,99 | 0,82 | 0,64 | 0,50 | 0,34 |
| $K \cdot 10^3$<br>л/моль·сек      | —               | 5,12 | 5,05 | 5,53 | 5,77 | 5,55 |
| Ксред. $\cdot 10^3$<br>л/моль·сек | $5,40 \pm 0,25$ |      |      |      |      |      |

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных таблиц видно, что константы скоростей, рассчитанные по уравнению (1), дают небольшой разброс значений. Это свидетельствует о том, что в

Таблица 3

Сводные данные по кинетике бензоилирования арилгидразидов бензойной кислоты



| Ar   | $a \cdot 10^4$<br>моль/л | $b \cdot 10^4$<br>моль/л | $k \cdot 10^3$ л/моль·сек |                   |                   | $E_a$<br>ккал/моль | $A$<br>л/моль·сек     |
|--|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
|  |                          |                          | 40°                       | 55°               | 70°               |                    |                       |
| p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 90,9                     | 9,09                     | 15,7 ±<br>±1,2            | 40,0 ±<br>±3,7    | 102,2 ±<br>±4,5   | 54,2               | 1,8 · 10 <sup>7</sup> |
| p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 90,9                     | 9,09                     | 6,0 ±<br>±0,7             | 11,7 ±<br>±0,8    | 24,0 ±<br>±2,3    | 40,2               | 3,1 · 10 <sup>4</sup> |
| m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 454,5                    | 9,09                     | 3,42 ±<br>±0,07           | 7,15 ±<br>±0,32   | 13,6 ±<br>±0,8    | 40,5               | 2,0 · 10 <sup>4</sup> |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 454,5                    | 9,09                     | 2,28 ±<br>±0,17           | 5,12 ±<br>±0,62   | 8,72 ±<br>±0,98   | 39,0               | 7,9 · 10 <sup>3</sup> |
| m-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 454,5                    | 9,09                     | 1,45 ±<br>±0,18           | 2,65 ±<br>±0,20   | 5,40 ±<br>±0,25   | 38,1               | 3,3 · 10 <sup>3</sup> |
| m-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 833,0                    | 4,17                     | 0,40 ±<br>±0,03           | 0,87 ±<br>±0,08   | 2,07 ±<br>±0,20   | 47,5               | 3,5 · 10 <sup>4</sup> |
| m-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 833,0                    | 4,17                     | -                         | 0,180 ±<br>±0,008 | 0,363 ±<br>±0,023 | 45,6               | 3,3 · 10 <sup>3</sup> |

условиях опыта научаемая реакция адет по типу реак-  
ций первого порядка.

Из полученных кинетических данных видно, что ско-  
рость ацилирования в бальной степени зависит от при-  
роды и положения заместителя в бензольном кольце при  
ааете. Наблюдается линейная зависимость между логарифмами констант скорости реакции бензоилирования и  $\sigma$ -константами Хаммета, что видно из рисунка.

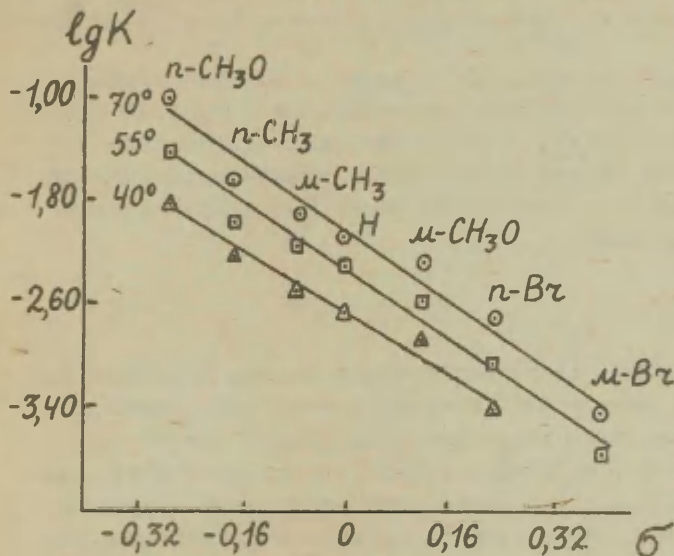


Рис. 1. Зависимость между  $\lg K$  и  $\sigma$ -постоянными Хаммета для бензоилирования арилгидраидов бензойной кислоты.

Параметры корреляционной связи между  $\lg K$  и  $\sigma$ -константами Хаммета представлены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры корреляции

| $t^{\circ}\text{C}$ | $\tau$ | $S$   | $\rho$ | $S\rho$ | $(\lg K_0)_{\text{вычисл.}}$ |
|---------------------|--------|-------|--------|---------|------------------------------|
| 40                  | 0,99   | 0,097 | -2,927 | 0,236   | -2,642                       |
| 55                  | 0,99   | 0,117 | -3,314 | 0,207   | -2,344                       |
| 70                  | 0,99   | 0,137 | -3,360 | 0,243   | -2,024                       |

Высокая величина  $\rho$  говорит о большой чувствительности реакции бензоилирования к изменению структуры арилгидразида. Повышение скорости реакции при увеличении подачи электронов к реакционному центру подтверждает предложенный ранее [9] механизм реакции ацилирования.

## ВЫВОДЫ

1. С помощью полярографического метода изучена кинетика бензоилирования арилгидразидов бензиловой кислоты хлористым бензоилом в бензольной среде.
2. Кинетические данные хорошо коррелируются с  $\sigma$ -константами Хаммета и показывают увеличение скорости реакции в связи с подачей электронов к реакционному центру.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, В.Ф.Усть-Качкинцев, Уч. зап. Пермск. унив. 141, 320 (1966)
2. И.С.Бердинский, П.А.Петюнин, ЖОХ, 26, 2592 (1956)
3. И.С.Бердинский, И.Д.Яцкова, ЖОХ, 33, 943 (1963)



4. И. С. Бердинский, З. Д. Алексеева, А. Ф. Перевозчикова  
Н. А. Костарева, ЖОрХ, 2, 318 (1966)
5. И. С. Бердинский, Н. Н. Пугина, Н. Д. Бушина, П. В. Коре-  
панова, ЖОрХ, 1, 953 (1965)
6. И. С. Бердинский, С. В. Калугина, ЖОрХ, 3, 118 (1967)
7. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. ж., 20, 194  
(1954)
8. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. Н. Пилюк, Укр.  
хим. ж., 25, 81 (1959)
9. И. С. Бердинский, Л. С. Никулина, ЖОрХ, 2, 481 (1966)

SUBSTITUTED HYDRAZIDES OF HYDROXYLCARBOXYLIC ACIDS.  
XLIV. THE KINETICS OF BENZOYLATION OF ARYLHYDRAZIDES  
OF BENZILIC ACID.

I. S. Berdinskii, G. S. Posyagin, V. F. Ust-Katchkintsev,  
N. F. Glukhov.

Ferm State University, Ferm, U.S.S.R.

Received December 15, 1966.

SUMMARY.

The possibility of phenylhydrazide of benzilic acid to give an anodic wave (it is a difference of this compound in comparing with benzoyleate that does not give the anodic wave) has been employed for the polarographic study of the kinetics of benzylation of arylhydrazides of benzilic acid. The benzylation has been carried out by benzylochloride in benzene at 40; 55 and 70°C. The rate constants have been calculated according to the equation (I) (see Tables I, 2 and 3 in the Russian text; by  $a$  and  $b$  the initial concentrations of benzylochloride and arylhydrazide are denoted). The rate of acylation depends in a great degree on the nature and the position of the substituents on the benzene ring connected with the atom of nitrogen. Linear dependence exists between the  $\lg K$  and  $\sigma^-$  constants of Hammett (for correlation parameters look the last page of the Russian text).

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛМАГНИЙБРОМИДОВ

А. Туулмето

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР

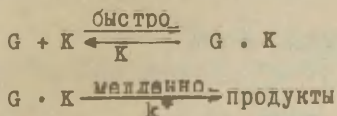
Поступило 20 декабря 1966 г.

Недавно нами была показана возможность выражения зависимости реакционной способности реактива Гриньяра от его строения простыми корреляционными уравнениями типа Тафта<sup>I</sup>. Было найдено, что скорость реакции присоединения количественно зависит от стерических постоянных алкилрадикалов, скорость реакции восстановления зависит от индукционного эффекта у  $\beta$  - углеродного атома, а логарифмы констант скорости енолизации в первом приближении коррелируются с числом  $\beta$  - водородных атомов в алкилрадикалах<sup>I</sup>.

Однако с накоплением нового экспериментального материала были обнаружены расхождения между величинами, предсказанными на основе работы<sup>I</sup> и измеренными непосредственно<sup>2</sup>.

В связи с тем, что в настоящее время мы имеем набор количественных данных для реакций девяти алкилмагниибромидов с пинаколином<sup>I-5</sup>, определенных в одинаковых условиях (таблица I), становится возможным уточнение количественной зависимости реакционной способности алкилмагниибромидов от их строения.

В последнее время найдены экспериментальные факты<sup>6,7,2</sup>, которые делают вероятным следующий механизм реакции Гриньяра с кетоном:



где G обозначает реактив Гриньяра, К - кетон, GK -координационный комплекс.

Кинетические данные для нашей реакционной серии<sup>I-5</sup> определены в псевдомономолекулярных условиях. Из указанной выше схемы реакции следует<sup>7,2</sup> криволинейная зависимость псевдомономолекулярной константы скорости реакции от концентрации реактива Гриньяра. При малых концентрациях такая зависимость сводится к линейной и там бимолекулярная константа скорости реакции

$$k_{II} = K k^* \quad (I)$$

где  $K = \frac{[GK]}{[G][K]}$

Такое физическое содержание может быть приписано и бимолекулярным константам скорости для нашей реакционной серии<sup>I-5</sup> приведенным в таблице I.

Парциальные константы скорости параллельных реакций (таблица 2) вычислены исходя из предположения, что эти реакции являются единственными процессами, которые определяют кинетику реакции и сумма выходов их продуктов равняется 100%. Тогда парциальная константа скорости i -той параллельной реакции

$$k_i = k_{II} \left( \frac{k_i^*}{k^*} \right) \quad (2)$$

Из соотношений (I) и (2) следует, что

$$\lg k_i = \lg K + \lg k_i^*$$

и при проведении корреляционного анализа равенство

$$\lg k_{ij}/k_{i0} = \lg k_{ij}^*/k_{i0}^* \quad (3)$$

выполняется только тогда, когда

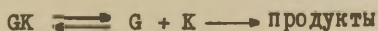
$$\frac{\partial K}{\partial Alk} \approx 0$$

Введение такого требования обусловлено тем, что константа равновесия  $K$  и парциальные константы скоростей параллельных реакций зависят от разных структурных факторов у различных реакционных центров (ср.<sup>1</sup>).

В предыдущей работе<sup>2</sup> было показано, что, по меньшей мере в пределах рассматриваемой реакционной серии, константа равновесия координации кетона с реактивом Гриньяра, вероятно, мало зависит от характера алкилрадикалов. Следовательно, в случае нашей реакционной серии можно предположить приближенное соблюдение равенства (3) и искать количественной связи между истинными константами скорости ( $k_1^*$ ) и параметрами строения, используя значения констант ( $k_1$ ) из таблицы 2. Точность корреляций будет определяться, кроме других обстоятельств, постоянством константы равновесия  $K$  в пределах реакционной серии.

Очевидно, что при соблюдении (3) результаты корреляционного анализа будут истинными независимо от того, какие быстрые равновесные процессы предшествуют медленной стадии, ведущей к продуктам реакции.

Это важно потому, что на основании имеющихся экспериментальных данных невозможно различить вышеприведенную схему реакции от следующей<sup>7</sup>:



Кроме того, стадия, предшествующая изучаемой, может включить также равновесие ассоциации реактива Гриньяра и более сложные быстрые процессы.

Исходные данные нашего корреляционного анализа приведены в таблицах I и 2.

В случае реакции восстановления выполняется довольно хорошая корреляция (рис. I) в виде

$$\lg k/r = -(0,91 \pm 0,06) - (0,58 \pm 0,06) \sum \sigma^*_{(4)} \\ r = 0,971$$

где  $r$  - статистический фактор, равный числу  $\beta$  - водо-

Таблица I

Данные реакций алкилмагниибромидов с пинаколином  
в этиловом эфире при 20°C

| Алкил в реакти-<br>ве Гриньяра | $k_{II-I}$<br>л.моль <sup>-1</sup><br>сек <sup>-1</sup> | Выходы реакций |        |       | Ссыл-<br>ка |
|--------------------------------|---|----------------|--------|-------|-------------|
|                                |   | Прис.          | Восст. | Енол. |             |
| Метил                          | 0,649   | 99,5           | —      | 0,5   | I *         |
| Этил                           | 0,42I   | 75             | 15,5   | 9,5   | 3           |
| н-Пропил                       | 0,315   | 62             | 28     | 10    | 5,8 **      |
| н-Бутил                        | 0,266   | 37             | 46     | 17    | I *         |
| изо-Бутил                      | 0,130   | 7,5            | 76,5   | 16    | 4           |
| $\beta$ -Фенилэтил             | 0,09I   | ...            | 59     | мало  | 2           |
| Трет-бутил                     | ...   | —              | 32     | 68    | 2           |
| Втор-бутил                     | 0,87  | —              | 2I     | 79    | 2           |
| Изо-пропил                     | I,29  | —              | 14,5   | 85,5  | 4           |

\* Результаты газо-хроматографического анализа пересчитаны на основании уточненных констант внутренней калибровки.

\*\* Средний результат газо-хроматографического анализа из двух работ с учетом статистических весов данных

родных атомов,  $\sum \sigma^*$  — сумма индукционных констант заместителей вокруг  $\beta$  — углеродного атома<sup>I</sup> в алкиле и  $\tau$  — коэффициент корреляции.

Эта корреляция совпадает с полученной ранее корреляцией с меньшим количеством экспериментальных данных<sup>I</sup> и таким образом еще раз подтверждает общепринятый механизм реакции восстановления

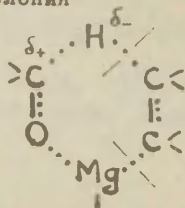




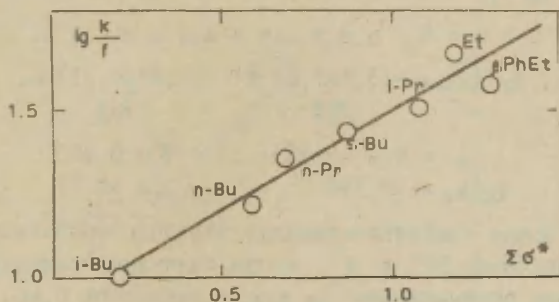
Таблица 2

Парциальные константы скорости параллельных реакций

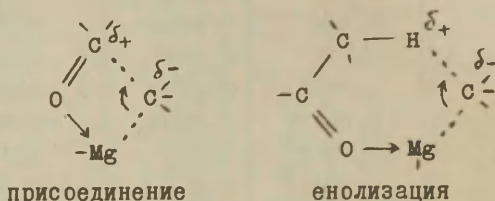
| Алкил       | Присоед.                 | Восст.   | Енол.                  |
|-------------|--------------------------|----------|------------------------|
| Метил       | 0,64                     | —        | 0,0033                 |
| Этил        | 0,316                    | 0,0652   | 0,040                  |
| н-Пропил    | 0,194                    | 0,0882   | 0,0315                 |
| н-Бутил     | 0,0983                   | 0,1222   | 0,0452                 |
| Изо-бутил   | 0,00975                  | 0,0995   | 0,0208                 |
| Изо-пропил  | (0,053)*                 | 0,187    | 1,10                   |
| Втор-бутил  | (0,0033)*                | 0,183    | 0,687                  |
| Трет-бутил  | (4,3·10 <sup>-4</sup> )* | (0,298)* | (0,634)**              |
| β-Фенилэтил | (0,028)*                 | 0,0537   | (5·10 <sup>-5</sup> )* |

\* Вычислена исходя из корреляционных уравнений (4,5 или 6)

\*\* Вычислена из константы скорости восстановления и соотношения выходов реакций

Рис. I. Корреляция между  $\lg k/f$  реакции восстановления и  $\Sigma \sigma^*$ .

Реакции присоединения и енолизации всегда рассматривались как не совместимые между собой. Однако оказывается, что эти реакции могут рассматриваться с единой точки зрения, а именно как электрофильное замещение у насыщенного атома углерода реактива Гриньяра:



Тогда очевидно, что константы скоростей обеих реакций должны расти с увеличением положительного индукционного эффекта в алкилрадикале и уменьшаться с увеличением стерического препятствования, связанного с этим же радикалом. Естественно, реакция присоединения должна быть более чувствительной к стерическим эффектам.

Вышеприведенные рассуждения подтверждаются соблюдением соответствующих корреляционных уравнений 5 и 6 (см. также рис.2).

Р е а к ц и я   п р и с о е д и н е н и я

$$\lg k/k_0 = \underbrace{-(3,1 \pm 2,0)}_{75\%} \sigma^* + \underbrace{(1,92 \pm 0,33)}_{96\%} E_s^{\circ} \quad (5)$$

$$n = 4(+ \text{ метил}) \quad r = 0,990$$

$$\lg k_0 = -0,192 \quad s = \pm 0,17$$

В случае изобутилрадикала, имеющего наибольшие абсолютные значения  $\sigma^*$  и  $E_s^{\circ}$  среди изученных радикалов, индукционная составляющая  $\lg k/k_0$  равняется 0,40, а стерическая — -2,17. Таким образом, учет небольшого вклада индукционного эффекта только уточняет найденную в<sup>I</sup> зависимость константы скорости реакции присоединения от стерических постоянных заместителей, не находясь в принципиаль-

ном противоречии с последней.

### Реакция енолизации

$$\lg k/k_0 = -(15,8 \pm 3,7) \sigma^* + (1,0 \pm 0,6) E_s^{\circ} \quad (6)$$

99% 83%

$$n = 7 \text{ (+ метил)} \quad r = 0,987$$

$$\lg k_0 = -2,48 \quad s = \pm 0,38$$

В случае трет.-бутилрадикала, обладающего наибольшими абсолютными значениями  $\sigma^*$  и  $E_s^{\circ}$  среди изученных радикалов, индукционная составляющая  $\lg k/k_0$  равняется 4,72, а стерическая — -2,14.

Расчеты были выполнены методом наименьших квадратов<sup>9</sup>.  $E_s^{\circ}$  — чисто стерические константы Пальма<sup>10</sup>,  $n$  — количество алкилрадикалов,  $r$  — коэффициент корреляции,  $s$  — стандартное отклонение. В процентах выражены вероятностные факторы существенности найденных параметров<sup>9</sup>.

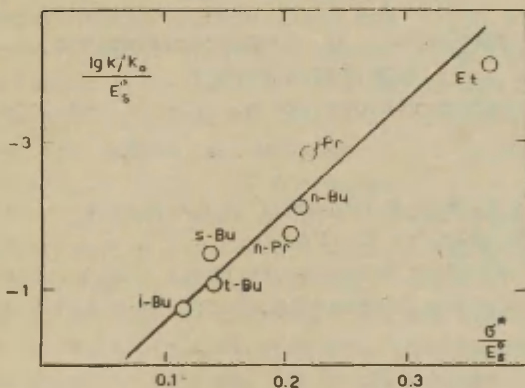


Рис.2. Корреляция параметров реакции енолизации

Небезынтересно отметить, что эти же факторы количественно определяют относительную реакционную способность алкилмагнибромидов в их реакции с I-гексином<sup>II</sup> (при 35°С в этиловом эфире):

$$\lg k/k_0 = \underset{91\%}{-(17,3 \pm 2,7) \sigma^*} + \underset{81\%}{(1,9 \pm 0,6) E_s^*} \quad (7)$$

$$r = 0,795$$

радикалы: метил, этил, н-пропил, изо-пропил.

Таким образом, реакция с активным водородом и реакция енолизации могут рассматриваться с единой точки зрения, а зависимость констант скоростей этих реакций от числа  $\beta$  - водородных атомов<sup>II, I2, I</sup> является случайностью. Такая приближенная зависимость может появляться при определенном наборе заместителей по причине следующих взаимосвязей, замеченных И.Коппелем<sup>I3</sup> и нами для алкилрадикалов:

$$E_s(E_s^*) = a + b \sigma^* + c \Delta n$$

$$\sigma^* = (0,155 \pm 0,005) \Delta n + (0,019 \pm 0,002) n_\beta$$

$$a = \pm 0,009$$

где  $\Delta n$  - изменение числа  $\alpha$  - водородных атомов,  
 $n_\beta$  - число  $\beta$  - водородных атомов.

Подставив значения постоянных  $a$ ,  $b$  и  $c$  из работы<sup>I3</sup>, находим, что

$$\lg k/k_0 \approx 0,88 \delta + (0,155 \rho^* + 2,6 \delta) \Delta n + (0,019 \rho^* + 0,53 \delta) n_\beta \quad (8)$$

Приближенно линейная зависимость между  $\lg k/k_0$  и  $n_\beta$  получается или при постоянном числе  $\alpha$  - водородов и/или если

$$\frac{\rho^*}{\delta} \approx -17$$

Как видно из (6), в нашем случае это соотношение равняется - 15,8.

Как было отмечено Коппелем<sup>I3</sup>, линейная зависимость между стерическими и индукционными константами в случае

постоянного количества  $\alpha$  - водородов может затруднять правильное решение вопроса о зависимости реакционной способности от этих факторов алкилрадикалов.

Найденные в нашей работе зависимости  $\lg k/k_0$  от индукционных и стерических постоянных заместителей должны быть действительными, так как наборы заместителей в реакциях енолизации и с I-гексином включают радикалы с разным количеством  $\alpha$  - водородов, а в случае реакции присоединения сравнение констант суммарной скорости и скорости присоединения электроотрицательного  $\beta$  - фенилэтила (табл.2) дает выход реакции присоединения около 31% что вместе с выходами остальных параллельных реакций (табл.1) даст хороший баланс более 90%, что указывает на состоятельность сделанных предположений.

Полученные сравнительно хорошие корреляции показывают, что предположение о приближенном соблюдении равенства (3) допустимо. Также можно предполагать, что числовые значения параметров чувствительности в установленных корреляционных уравнениях являются истинными. Что касается значений  $k_0$  (экспериментально определенные для  $\text{CH}_3$ ), то эти константы скорости содержат некоторую ошибку вследствие приближенной линеаризации криволинейной зависимости при определении констант второго порядка, как было обсуждено ранее<sup>2</sup>. Поскольку эта ошибка систематическая и в первом приближении постоянная, в  $k/k_0$  она сокращается<sup>2</sup>.

Установленные нами количественные связи между реакционной способностью и строением алкилмагнийбромидов позволяют легко и исходя из единых исходных положений объяснить зависимость от природы алкилрадикала как общей скорости так и относительных выходов продуктов реакции любого алкилмагнийгалогенида с кетоном. Как самый простой пример можно указать на вычисленные константы скорости присоединения в таблице 2. На основании этих констант можно оценить выход реакции присоединения изо-пропил-, втор-бутил- и трет-бутилмагнийбромидов к пинаколину соответственно 4, 0,4 и 0,05%



чем и объясняется "отсутствие" присоединения в случае этих радикалов. Аналогично, например, сравнением констант скоростей параллельных реакций, легко понять, почему присоединение обнаруживается в случае изо-бутилмагний-бромиды, несмотря на то, что изо-бутилрадикал имеет большие стерические препятствия по сравнению с изо-пропилрадикалом.

Автор выражает признательность В.А.Пальму за обсуждение результатов работы и К.Хиннову за участие в вычислительной работе.

## ВЫВОДЫ:

1. Проведен корреляционный анализ кинетических данных реакций девяти алкилмагнийбромидов с пинаколином.

2. Установлено, что константа скорости реакции восстановления количественно зависит от индукционного эффекта у  $\beta$  - углеродного атома в алкиле реактива Гриньяра, а константы скорости реакций присоединения и енолизации определяются индукционными и стерическими постоянными алкилов. В случае реакции присоединения скорость определяется главным образом стерическим эффектом алкила, а при реакции енолизации основной вклад вносится индукционным эффектом.

3. Показано, что в определенных условиях может наблюдаться линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от числа  $\beta$  - водородов в алкилрадикале. Однако эта зависимость является случайной и не имеет прямого физического содержания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Туулметс, этот сборник, 1, вып.1, 89 (1964).
2. К. Хиннов, А. Туулметс, там же, 4 вып.1, (1967).
3. А.В. Туулметс, там же 1, вып.1, 196 (1964).



4. А.В. Ту ул м е т с, там же I, вып. I, 220 (1964).
5. А.В. Ту ул м е т с, А.Э. П и л ь т, там же 2  
вып. 4, 68 (1965).
6. S.G. S m i t h, Tetrahedron Letters, 2, 409 (1963).
7. S.G. S m i t h, G. S u, J. Am. Chem. Soc., 86, 2750 (1964).
8. С. К а с ь к, А. Ту ул м е т с, этот сборник, 4,  
вып. I, 163 (1967).
9. Л.М. Б а т у н е р, М.Е. П о а и н, "Математические  
методы в химической технике", Третье изд.,  
Госхимиздат, Ленинград, 1960.
10. В.А. П а л ь м, Труды конференции по проблемам при-  
менения корреляционных уравнений в органи-  
ческой химии, т. I, стр. 3, Тарту, 1962.
11. J. H. W o t i z, C. A. H o l l i n g s w o r t h,  
R. D e e s y, J. Am. Chem. Soc., 77, 103 (1955)
12. S. K. P o d d e r, E. W. S m a l l e y, C. A. H o l-  
l i n g s w o r t h, J. Org. Chem., 28, 1435 (1963)
13. И.А. К о п п е л ь, этот сборник, 2, вып. 2, 26 (1965).

# Reactivity of Alkylmagnesium Promides

A. Tuulmets

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received December 20, 1966.

## S u m m a r y

The quantitative reactivity-structure correlations for alkylmagnesium bromides in the Grignard reaction have been investigated.

The kinetical data and yields of parallel reactions of nine alkylmagnesium bromides with pinacolone<sup>1-5</sup> (in ethyl ether at 20°C) were employed (Table 1).

The second-order rate constants used have been determined<sup>1-5</sup> as the slopes of approximately linear plots of pseudounimolecular rate constants vs. the Grignard reagent concentration at low concentrations.

If the Grignard reaction with a ketone is connected with the rapid coordination equilibria between the reactants as a first step followed by the slow formation of the reaction products as a second step, the considered second-order rate constants have the physical meaning expressed by eq.(1).

The partial rate constants of parallel reactions (addition, reduction, enolization, Table 2) have been computed supposing these three reactions to be the only principal ones.

Then the partial rate constant of the  $i$ -th parallel reaction may be expressed as (2). As the rates of different parallel reactions are fixed by different substitutes at different reaction centres it follows

from eq.(1) and (2) that the equality (3) required for correlations would be realized only if the equilibrium constant does not depend on the nature of the alkyl substituent in the Grignard compound.

It has recently<sup>2</sup> been demonstrated that in the reaction series under consideration the equilibrium constant only slightly depends on alkyls. Consequently, using for the correlation the data in Table 2 one may obtain veritable information concerning the reactivity-structure relationship in this reaction.

It is evident that the results should be independent of the type of the rapid equilibrium preceding the reaction, e.g. association equilibria of the Grignard reagent may be included, etc.

As we had demonstrated earlier, the reduction reaction data satisfactorily correlate with the sum of the inductive constants of the substituent groups at the  $\beta$  - carbon atom in alkyl according to eq.4 (fig.1), where  $f$  is a statistical factor equal to the number of  $\beta$  -hydrogens.

The addition and enolization reactions could be simply regarded together as the electrophile substitution at  $\alpha$  - carbon of the Grignard compound, the rate of which is influenced by both inductive and steric effects. The reactivity of alkyl in addition and enolization reactions is expressed by eq.5 and 6 respectively.

Eq.7 demonstrates the validity of the same type relationship in the case of the reaction of alkylmagnesium bromides with 1-hexyne<sup>11</sup>.

In addition it has been found that if the rate constant depends on inductive and / or steric constants an approximate dependence according to eq.8 holds between the  $\lg k$  value and the number of  $\alpha$  - and  $\beta$  -hydrogens in the alkyl substituent.

It follows that in certain conditions a linear relationship between  $\lg k$  and the number of  $\beta$ -hydrogens could be observed as it was actually found in some cases<sup>11,12,1</sup>. But this relationship should be considered as purely accidental lacking any definite physical meaning.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

IX. Гидрирование жирно-ароматических нитрозаминов на скелетном никеле, модифицированном палладием.

А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, А.И.Ярошенко

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 7 января 1967 г.

Описанный в [1,2] метод оценки реакционной способности органических соединений базируется на результатах изучения каталитического гидрирования [3,6] и электрохимического восстановления [7-8] некоторых ароматических соединений. Однако, полученные до сих пор результаты не дают основания для суждения о том, сколь широкий круг соединений и реакций может быть охвачен указанным выше методом. В связи с этим представляется интересным как расширение числа процессов и соединений, для которых соблюдаются корреляционные уравнения, данные в [1-8], так и обнаружение случаев, когда обсуждаемый метод не дает положительных результатов.

В настоящей работе сделана попытка выяснения возможности применения сформулированного в [1,2] метода оценки реакционной способности к гидрированию соединений, у которых реакционный центр не связан непосредственно с ароматическим ядром.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили девять орто-, мета-, и параэмещенных производных *N* - нитрозо-*N* -метил-анилина (см.табл.). Все эти соединения были синтезированы из соответствующих производных анилина метилированием и последующим нитрозированием широко известными методами.

Гидрирование нитрозанилинов осуществлялось при 25°C в обычной утке, которая закреплялась на быстроходной качалке, дававшей 1500 односторонних качаний в минуту. Такое интенсивное перемешивание гарантировало нам протекание процесса в кинетической области для всех соединений в довольно широком температурном интервале. В работе использовался чистый электролитический водород, давление которого во всех опытах составляло  $10^5$  н/м<sup>2</sup>. Катализатором служил модифицированный палладием скелетный никель типа W-2, последний получался обычным способом [9] из 50% сплава никеля с алюминием.

Все опыты по гидрированию проводились в нижеследующем порядке. 0,6 грамма скелетного никеля, 1,5 мл раствора хлористого палладия, содержавшего 14,7 миллиграмм металлического палладия в миллилитре и 23,5 мл этанола переносились в утку и при интенсивном перемешивании обрабатывались водородом 30 минут. Такая обработка контакта согласно литературным данным [10] и нашим наблюдениям обеспечивает хорошую воспроизводи-



мость опытов и значительную активность катализатора. После чего в утку вводилось 25 мл. спиртового раствора нитрозанилина, содержавшего один миллимоль исследуемого вещества, и после продувки утки водородом велось гидрирование с непрерывным наблюдением за его ходом. В указанных условиях все изучавшиеся нами нитрозанилины гидрировались до соответствующих замещенных производных фенилгидразина и процесс гидрогенизации протекал по нулевому наблюдаемому порядку относительно восстанавливаемого вещества. В связи с этим константы скорости гидрирования были рассчитаны обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов в координатах  $V/V_0 - \tau$  ( $V$  - объем водорода, пошедшего на гидрогенизацию к моменту времени  $\tau$ ,  $V_0$  - объем водорода, необходимый для восстановления одного миллимоля нитрозанилина). Рассчитанные таким способом константы скорости гидрогенизации девяти нитрозанилинов даны в таблице. Там же даны значения величины сольватохромного эффекта этих соединений. Для определения последней на спектрофотометре СФ-4А были сняты спектры всех указанных в таблице веществ в этаноле и  $n$  - гептане. Расчет  $\Delta V_{1,2}$  осуществлялся как в [II].

Аналитическая обработка данных таблицы привела к нижеследующему уравнению регрессии *lgk по  $\Delta V_{1,2}$*

$$\lg k = -1,09 + 0,5 \cdot 10^{-3} \Delta V_{1,2},$$

которое, как свидетельствует рисунок, вполне удовлетворительно описывает корреляционную связь между констан-

Таблица № I.

Константы скорости каталитического гидрирования нитрозанилинов при 25° на никеле, модифицированном палладием.

| № №<br>п/п | Вещество   | $\frac{K \cdot 10^3}{\text{м.моль}} \cdot \text{мин}$ | $\Delta V_{1,2} \text{ см}^{-1}$ |
|------------|--|---|----------------------------------|
| 1.         | 2-хлор- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин     | 67  | -170                             |
| 2.         | 4-этоксид- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин  | 94  | 120                              |
| 3.         | 2-метоксид- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин | 84  | 127                              |
| 4.         | 2-метил- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин    | 91  | 166                              |
| 5.         | 3-метил- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин    | 109   | 270                              |
| 6.         | <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин             | 114   | 270                              |
| 7.         | 4-бром- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин     | 119   | 390                              |
| 8.         | 4-хлор- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин     | 119   | 400                              |
| 9.         | 3-бром- <i>N</i> -нитрозо- <i>N</i> -метиланилин     | 165   | 540                              |

тами скорости гидрирования замещенных производных нитрозанилина и их сольватохромным эффектом.

Приведенные выше результаты безусловно указывают на возможность оценки реакционной способности нитрозогруппы замещенных производных *N*-нитрозо-*N*-метил-

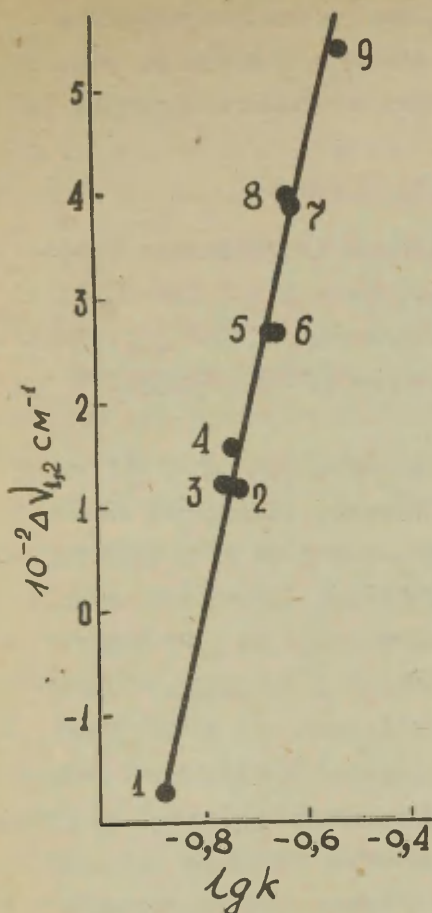


Рис. I.

Зависимость логарифмов констант скорости каталитического гидрирования нитрозанилинов на никеле, модифицированном палладием от величины сольватохромного эффекта. Номера точек соответствуют таблице.

тиланилина в реакции каталитического гидрирования на скелетном никеле, модифицированном палладием, по величине сольватохромного эффекта. Но поскольку применявшийся нами контакт никакими особыми (по сравнению с другими катализаторами гидрирования) свойствами не об-

ладает, то возможность распространения описанного в [1,2] метода оценки реакционной способности на процессы каталитического гидрирования нитрозанилинов следует считать весьма вероятной.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Реакционная способность органических соединений, 3, № I, 126 (1966).
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, ДАН СССР, 171, (1966).
3. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, ДАН СССР, 158, 176 (1964).
4. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, ИФХ, 40, 166 (1966).
5. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Реакционная способность органических соединений. 3, № 3, 54 (1966).
6. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Реакционная способность органических соединений 3, № 3, 47 (1966).
7. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев, Реакционная способность орг.соединений, 3, № 2, 66 (1966).
8. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, З.М.Кузьмина. Реакционная способность орг.соединений 3, № 3, 69 (1966).
9. Б.М.Богословский, З.Е.Казамова "Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии" Госхимиздат, Москва, 1957 г.
- Ю. А.А.Бувалкина, Д.В.Сокольский, ИФХ, 28, 961 (1954).
- II. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность органических соединений, 3, № I, 29 (1966).

Absorption Spectra and Reactivity of some Aromatic Compounds IX Hydrogenisation of Aliphatic-Aromatic Nitrozamines on Raney Nickel, modified with Palladium. A.V. Pinkelstein, V.V. Ivanov, A.I. Jaroshenko. The Siberian Institute of Technology, Krasnojarsk.

R E C E I V E D January 7, 1967.

#### S U M M A R Y

The catalytic hydrogenisation of nine ortho-, meta- and para- substituted N-nitroso-methylanilines was investigated in the liquid phase at 25°C; hydrogen pressure being  $10^5 \text{ N/m}^2$ . The Raney nickel, catalyst, modified with palladium, was used.

It is established that the logarithms of the rate constants of catalytic hydrogenisation of these compound are in fair linear dependence on the shifts of  $\lambda_{\text{max}}$  - bands of the electronic absorption spectra observed when the heptan as a solvent is substituted by the ethanol. It is therefor suggested that the reactions of catalytic hydrogenisation of some nitrozamines, too are subjects for the reactivity-solvatochromic shift correlations.

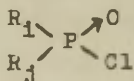
# КОРРЕЛЯЦИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ НЕЙТРАЛЬНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРАНГИДРИДОВ ДИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С КОНСТАНТАМИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ, НЕОБЫЧНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ГИПЕРКОНЬЮГАЦИИ.\*)

В.А. Пальм, А.А. Неймышева, И.Л. Кнунянц.

Тартуский государственный университет, кафедра  
органической химии, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 января 1967г.

В работе <sup>I</sup> опубликованы величины констант скоростей  
нейтрального гидролиза (5 обг. %  $H_2O$  в ацетоне) ряда заме-  
щенных хлорангидридов фосфорной кислоты, в том числе и  
II диалкилзамещенных типа



В настоящем сообщении приводятся результаты попытки  
количественного анализа этих данных, приведенных в табл. I.

Не лишне отметить, что проблема включения реакций  
нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора  
в обычную корреляционную схему, с применением только универ-  
сальных постоянных заместителей и с учетом влияния всех  
структурных факторов, пока еще не решена. Известные по на-  
стоящее время результаты получены ценою использования но-  
вых постоянных заместителей типа бф Кабачника <sup>2,3</sup>.

Анализ имеющихся данных показал, что их пока еще недос-  
таточно для решения проблемы количественного учета поляр-  
ного резонанса заместителей типа +R (+C) с атомом фосфора  
представляющим собой центр типа -R (-C) вследствие нали-  
чия вакантных d-орбит. Однако данные для упомянутых диал-

---

\*) Доложено на третьей всесоюзной конференции по фосфорор-  
ганическим соединениям, Москва (1965)



Таблица I.

Значения констант скоростей нейтрального гидролиза хлорангидридов диалкилфосфиновых кислот в 5% (объ.) растворе воды в ацетоне

| $R_1$        | $R_2$        | $k \cdot 10^3, \text{ сек}^{-1} \text{ *)}$ |        |
|--------------|--------------|---|--------|
|              |              | 0°C   | - 40°C |
| $C_2H_5$     | $C_2H_5$     | 9,2   | 0,85   |
| $n-C_3H_7$   | $n-C_3H_7$   | 6,2   | 0,63   |
| $изо-C_3H_7$ | $изо-C_3H_7$ | 0,0093                                      | 0,0008 |
| $n-C_4H_9$   | $n-C_4H_9$   | 4,0   | —      |
| $изо-C_4H_9$ | $изо-C_4H_9$ | 2,4   | 0,37   |
| $CH_3$       | $C_2H_5$     | 93  | 4,1    |
| $CH_3$       | $n-C_3H_7$   | 52  | 3,9    |
| $CH_3$       | $изо-C_3H_7$ | 1,4   | 0,105  |
| $CH_3$       | $n-C_4H_9$   | 49  | 3,5    |
| $CH_3$       | $изо-C_4H_9$ | 23  | 1,7    |
| $C_2H_5$     | $n-C_3H_7$   | 7,4   | 0,63   |

\*) Округлены до двух значащих цифр.

килзамещенных хлорангидридов могут быть обработаны согласно корреляционному уравнению, в котором учтены влияние индукционного и стерического эффектов и гиперконъюгации.

В наиболее простой форме зависимость от указанных факторов можно было бы искать в виде обычного аддитивного соотношения типа:

$$\lg k_{ij} = \lg k_{00} + \delta \sum_{i,j} E_S^* + h (n_{H_j} + n_{H_j}) \quad (1)$$

Поскольку мы ограничиваемся только алкильными заместителями, то с формальной точки зрения участием в гиперконъюгации  $\alpha$ -C-C связей можно не считаться. В таком случае параметр  $h$  отражает собой разность гиперконъюгационных вкладов одной  $\alpha$ -C-H и одной  $\alpha$ -C-C связей,  $n_{H_1}$  и  $n_{H_j}$  - числа водородных атомов в заместителях  $R_1$  и  $R_j$ . Аддитивность стерического влияния нескольких заместителей, симметрично связанных с реакционным центром, показана в работах Дьюбо<sup>(4)</sup> и последующие публикации). Поэтому слагаемое  $\delta \sum_{i,j} E_s^\circ$  не нуждается в особых комментариях.

Оказалось, что уравнение (I) полностью непригодно для корреляции рассматриваемых данных,

Далее было предположено, что несоблюдение этого соотношения связано с пренебрежением вкладов соответствующих перекрестных членов. Исходя из этого мы пришли к следующему уравнению:

$$\lg k_{1j} = \lg k_{00} (\rho^* \sum_{i,j} \sigma^*) + \delta \sum_{i,j} E_s^\circ + \alpha E_{s1}^\circ E_{sj}^\circ + \\ + h (n_{H_1} + n_{H_j}) + \frac{\chi}{2} n_{H_1} (n_{H_1} - 1) + n_{H_j} - 1 + \frac{1}{2} n_{H_1} \cdot n_{H_j} \quad (2)$$

Здесь через  $\alpha$  обозначена "перекрестная" стерическая постоянная реакционной серии;  $\chi$  представляет собой перекрестную гиперконъюгационную постоянную, учитывающую взаимодействие между  $\alpha$ -C-H связями, расположенными в одной алкильной группе;  $\frac{1}{2}$  - аналогичная величина для  $\alpha$ -C-H связей, расположенных в разных алкильных группах,

Обработка данных согласно уравнению (2) осуществлялась на ЭВМ по методу наименьших квадратов. При этом оказалось, что величина индукционной постоянной  $\rho^*$  близка к нулю, в связи с чем слагаемое  $\rho^* \sum \sigma^*$  было отброшено после первого цикла вычислений. Окончательно был получен результат, приведенный в таблице 2.

Таблица 2.

| Параметр<br>уравнения (2) *)    | Температура °C |             |
|---------------------------------|----------------|-------------|
|                                 | 0 **)          | -40         |
| $-\lg k_0$ (сек <sup>-1</sup> ) | 7,77 0,26      | 9,92 0,27   |
| $\delta$                        | 0,68 0,087     | 0,47 0,087  |
| $\alpha$                        | 0,47 0,13      | 0,38 0,13   |
| $h$                             | 1,81 0,13      | 2,69 0,13   |
| $\mathcal{E}/2$                 | -0,22 0,023    | -0,31 0,020 |
| $\zeta$                         | -0,066 0,052   | -0,20 0,050 |
| $R$                             | 0,999          | 0,999       |
| $s$                             | 0,057          | 0,060       |
| $\Delta \lg k$                  | 4,0            | 5,7         |
| $n$                             | 11             | 10          |

\*)  $R$  - корреляционный коэффициент,  $s$  - среднеквадратичное отклонение,  $n$  - число коррелируемых величин  $\lg k_{1j}$  (число статистических степеней свободы равно  $n - 6$ )  $\Delta \lg k$  - пределы изменения экспериментальных значений  $\lg k$ .

После осуществления расчетов было показано, что величина константы скорости  $k = 0,367$  мин<sup>-1</sup> для  $(n-C_4H_9)_2POCl$  из<sup>I</sup> не совсем точна, и более достоверным следует считать значение  $0,242$  мин<sup>-1</sup>. В связи с этим результаты корреляции для 0°C можно считать менее достоверными, по сравнению с полученными для -40°C.

Исходя из  $t$ -критерия Стьюдента, вероятность присутствия слагаемого о множителем  $\alpha$  превышает 98%, с множителем  $\mathcal{E}$  - 99,9%. Член  $\zeta n_{H_1} n_{H_2}$  имеет при 40°C вероятность отличия от нуля более 99% и только при 0°C присутствие этого слагаемого может быть поставлено под вопрос.

Следовательно, если исходить из статистических показателей, то соблюдение уравнения (2) не вызывает сомнений. Тем не менее это не может быть истолковано, как полное доказательство справедливости тех представлений о природе влияния заместителей  $R_1$  и  $R_2$  которые были взяты за основу при написании этого уравнения. Чтобы убедиться в этом, достаточно сопоставить знаки постоянных  $\sigma$  и  $\rho$ . Оба они представляют собою положительные числа. Это означает, что с одной стороны имеют место стерические препятствия, а с другой стороны гиперконъюгация стабилизирует активированное состояние в большей мере, чем исходное. Первое из упомянутых обстоятельств согласуется с принятым до сих пор бимолекулярным  $S_N2$  механизмом реакции нейтрального гидролиза, второе же противоречит последнему, указывая на мономолекулярный механизм типа  $S_N1$ . Трудно найти какое то разумное объяснение этому противоречию, если величины  $\sigma$  и  $\rho$  действительно отражают чувствительность рассматриваемой реакции к влиянию стерического эффекта заместителей в гиперконъюгации, соответственно.

Далее обращает на себя внимание необычно высокое абсолютное значение параметра  $\rho$ . Напоминаем еще раз, что в данном случае, когда суммарное число C-H и C-C связей, участвующих в предполагаемой гиперконъюгации, остается постоянным, величина  $\rho$  характеризует лишь разность между гиперконъюгационными вкладами C-H и C-C связей. Если принять, что  $\rho_C/\rho_H = 0,40^5$ , то для гиперконъюгационного вклада одной C-H связи получается фантастическая величина 4,0 ккал/моль (при  $-40^\circ\text{C}$ ). Хотя этим и может быть объяснено существенное в данном случае значение гиперконъюгационных перекрестных членов, сама эта величина представляется неправоподобной, в особенности, если учесть, то речь идет о гиперконъюгации с  $\sigma$ -орбитами.

Таким образом нужно признать, что несмотря на прекрасное соблюдение корреляции согласно уравнению (2), природа влияния заместителей остается достаточно загадочной даже в случае диалкилзамещенных хлорангидридов фосфиновых кислот.

## В ы в о д ы

1. Приведено корреляционное уравнение, хорошо описывающее кинетические данные для нейтрального гидролиза хлорангидридов диалкилфосфиновых кислот.

2. При обсуждении полученных при этом результатов показано, что знак и абсолютная величина гиперконъюгационного параметра  $h$  плохо согласуются с приписанным этому параметру физическим содержанием.

Авторы благодарят И. Коппеля за помощь при подготовке данных для расчета на ЭВМ.

## Л и т е р а т у р а

1. А.А. Неймышева, И.Л. Кнунянц, Ж.О.Х, 36, 1090 (1966).
2. М.И. Кабачник, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. 2-й конференции, М., 1962, стр. 24 - 44.
3. И.Л. Кнунянц, Н.А. Лошадкин, А.А. Неймышева, С.М. Марков, А.М. Полехин, Этот сборник, т. II, № 3(5), 236 (1965).
4. J.E. Dubois, G. Mouvier, Tetrahedron Letters, 20, 1325 (1963).
5. R.W. Taft, I.C. Lewis, Tetrahedron, 5, 210 (1959).



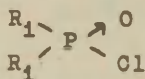
The Correlation of the Neutral Hydrolysis Rates of  
Dialkyl Phosphonic Chlorides with the Substituent  
Constants. An Unusual Dependence on the Steric and  
Hyperconjugative Influence

V.A. Palm, A.A. Neimysheva, I.L. Knuniants  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Taru, Estonian S.S.R.

Received January 10, 1967

S u m m a r y

The rate data for 11 dialkyl phosphonic chlorides  
with the general formulae.



could not be correlated using the eq.(1) (see Russian text) which one reflects the usual additive approach. But the use of the eq.(2) containing the cross terms ( $n_1$  and  $n_j$  are the numbers of -hydrogen atoms for the substituents  $R_1$  and  $R_j$  respectively) leads to the excellent correlation (see Table 2 in Russian text,  $R$  and  $s$  have usual meaning,  $\lg k$  is the range of experimental data covered by the correlation). For hyperconjugation it was necessary to introduce two different cross terms: the first one for the C-H bonds placed in the same alkyl group (parameter  $\chi$ ) and the second one for the C-H bonds in different alkyl groups.

The positive sign of either  $\delta$  and  $h$  could be considered as a proof of the presence of the steric hindrance and the hyperconjugative stabilization of the activated state respectively. The first one is in accordance with the usually accepted  $S_N2$  mechanism for the reaction under consideration but the last one is understandable only if the mechanism of  $S_N1$  type is the case.



The absolute value of the hyperconjugative reaction parameter  $h$  is the second point for admiration. Counting the ratio of 0,4 for C-C and C-H hyperconjugation the hyperconjugative stabilization of the activated state by one  $\alpha$ -C-H bond should be as high as 4,0 kcal/mole. This value is rather too fantastic to be believed in, especially for the hyperconjugation with the d-orbitals of P atom.

So in spite to the excellent correlation according to the eq.(2) the real physical picture of the nature of the influence even the alkyl substituents remains rather mysterious.



где R — n-алкильные радикалы с числом атомов углерода  $n = 1 - 5$ .

Антихимотрипсиновая эффективность ряда ФОС аналогичного строения  $\left( \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \\ \text{R} \end{array} \right) \text{P} \begin{array}{c} \text{=O} \\ \text{—O—} \end{array} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$ , но с более

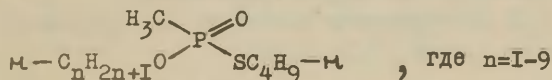
длинной алкильной цепью ( $n = 3-10$ ) исследовалась Беккером и др.<sup>10</sup>. Показано, что активность ингибитора существенно зависит от длины n-алкильного радикала R, в то время как константы скоростей щелочного гидролиза этих соединений практически не различаются. Наиболее эффективным ингибитором был 0-этил-0-п-нитрофенилгептилфосфонат ( $n = 7$ ).

ФОС этого ряда обладают практически неизменной электрофильностью атома фосфора. То же самое можно сказать относительно другого ряда  $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \\ \text{Cl}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{=O} \\ \text{—O—} \end{array} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$

( $n = 4-7$ ), изученного Беккером и др.<sup>11</sup>, в котором максимально активным был 0-этил-0-п-нитрофенил-6-хлоргексилфосфонат. Таким образом, в основе антихимотрипсиновой эффективности таких ФОС лежит взаимодействие между алкильными радикалами и активной поверхностью ферментного белка. Это позволяет использовать такой тип ФОС для исследования особенностей структуры каталитической поверхности ХТ.

Ранее было проведено аналогичное исследование антихолинэстеразных свойств 0-этил-S-алкилметилтиофосфонатов<sup>12,13,14</sup>. Было высказано предположение о наличии гидрофобных областей в районе активного центра холинэстеразы<sup>13</sup>.

В настоящей работе исследовалась антихимотрипсиновая активность 0-n-алкил-S-n-бутилметилтиофосфонатов:



## Экспериментальная часть

### I. Используемые реактивы и препараты.

$\alpha$  - химотрипсина (ХТ):

а) 8 раза перекристаллизованный препарат фирмы "Worthington Biochemical Corporation", CD I6I4-5.

б) 2 раза перекристаллизованный препарат фирмы "Спофа", IT.06.66.

n - нитрофенилацетат (НФА)      т.пл. 78,5-79,0°C  
перекрист. из разб. этанола.

ацетонитрил:      суш. многократно над  $P_2O_5$ , перегонялся на ректификационной колонке, перед последней перегонкой суш. над  $K_2CO_3$ , отбиралась фракция с т. кип. 80,80°C при 757 мм Hg  
 $n_D^{20} = 1,3438$ .

Na - веронал:      "х.ч.", перекрист. из бидист., суш. 110°C.

Диизопропилфторфосфат (ДФФ): Синтезирован А.А. Неймышевой, Н.А. Лошадкиным и В.И. Савчуком.

O-н-алкил- S -н-бутилметилтиофосфонаты:

синтезированы в лаборатории академика М.И. Кабачника в Институте элементоорганических соединений АН СССР<sup>15</sup>.

### 2. Методика эксперимента и результаты.

Исходные растворы ХТ ( $10^{-3}$  М), приготовленные в ацетатном буфере (pH = 4,4,  $\mu = 0,05$ ) после центрифугирования (20 мин. при 5000 об/мин.) сохранялись при температуре 5-7°C. В этих условиях активность ХТ в продолжении 4-х месяцев не менялась.

Приготовление реакционной смеси:

15,0 мл буферного раствора (Na - веронал - HCl, pH = 7,60  $\pm$  0,05,  $\mu = 0,04$ ).

и 0,010 - 0,060 мл раствора ФОС в ацетонитриле перемешивались до полного растворения ФОС, затем добавлялось 0,10 мл исходного раствора ХТ.

Температура инкубации  $25,0 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ .

Через различные промежутки времени отбирались пробы (2,98 мл) в термостатированную кювету ( $25,0 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ ) спектрофотометра СФ-5.

Для остановки реакции торможения и определения остаточной активности ХТ в кювету прибавляли 0,025 мл  $6,25 \cdot 10^{-2}$  М раствора НФА в ацетонитриле, смешивали, и измеряли увеличение оптической плотности ( $D$ ) во времени при  $\lambda = 400$ . Найденные по кинетическим прямым величины  $\frac{\Delta D}{\Delta t(\text{мин.})}$  использовались для оценки относительной активности ХТ в пробах (было проверено соблюдение прямой пропорциональности между  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  и концентрацией ХТ в данном интервале концентраций). Вводилась поправка на неферментативный гидролиз НФА.

Надо отметить, что кроме спонтанного гидролиза НФА в эту поправку входит скорость так называемого белкового катализа<sup>16,17</sup>. Поэтому скорость неферментативного гидролиза определялась параллельными опытами с ХТ, полностью ингибированным ДФФ.

Концентрация ацетонитрила в инкубационной смеси не превышала 0,5%, что практически не влияло на активность ХТ в продолжение опыта.

Реакцию ХТ с ФОС проводили при условии, что  $[I] \gg [E]$ . Исследовалась кинетика псевдомономолекулярной реакции (см. рис. 1 и 2).

Бимолекулярные константы скорости торможения рассчитывались по формуле:

$$k_i = \frac{k_I}{[I]} = \frac{2,303}{t [I]} \log \frac{V_0}{V_t},$$

где  $[I]$ . - концентрация ингибитора,  
 $v_0$  - скорость ферментативного гидролиза НФА в  
отсутствии ингибитора,  
 $v_t$  - скорость ферментативного гидролиза НФА после  
взаимодействия ХТ с ингибитором в течение  
времени  $t^{18}$ .

Вычисление соответствующих констант скоростей первого  
порядка методом наименьших квадратов осуществлялось  
электронно-вычислительной машиной (ЭВМ) Урал-4 в Вычисли-  
тельном центре Тартуского государственного университета.  
Подученные результаты приведены в таблице.

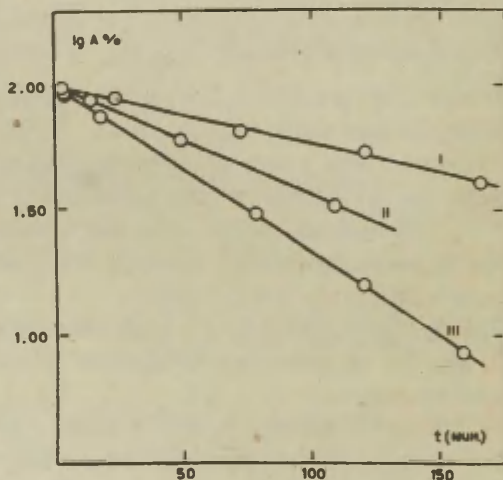


Рис. I. Торможение ХТ О-н-гексил- S -н-бутил-метилтиофосфо-  
натом (ГА-6). Водный раствор ацетонитрила - до  
0,4%, pH = 7,60 ( Na-веронал- HCl,  $\mu = 0,04$  ),  
темп. 25°C, конц. ХТ = 0,3 мг/мл, конц. ингибитора:  
I -  $0,59 \cdot 10^{-4}$  М, II -  $1,00 \cdot 10^{-4}$  М, III -  $1,57 \cdot 10^{-4}$  М,  
 $\lg A\% = \log \% \text{ остаточной активности ХТ.}$



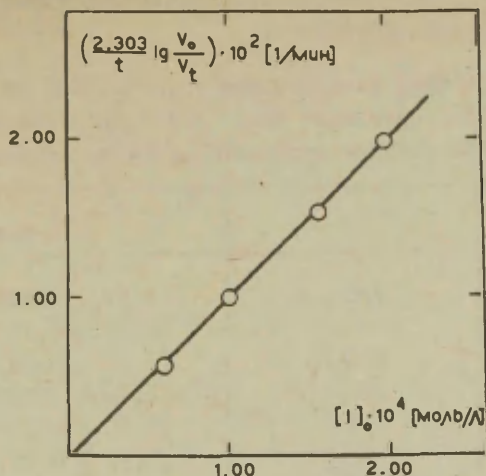


Рис.2. Зависимость констант скорости псевдомономолекулярной реакции от концентрации ингибитора  $[I]$ . (ГА-6). Водный раствор с содержанием ацетонитрила до 0,4%. pH = 7,60 (Na-веронал-HCl,  $\mu = 0,04$ ), темп. 25°C, конц. ХТ = 0,3 мг/мл.

Кинетические константы реакции торможения для обоих использованных препаратов ХТ ("Слофа" и "Worthington Biochemical Corporation") совпадали в пределах экспериментальной ошибки.

Таблица

Антихимотрипсиновая эффективность О-н-алкил- S-н-  
-бутилметилтиофосфонатов

Водный раствор ацетонитрила (0,05-0,5%), pH = 7,60  
(Na-веронал- HCl,  $\mu = 0,04$ ), темп. 25°C  
(В скобках указаны среднеквадратичные отклонения)

| Шифр  | R                                | $k_1[M^{-1} \text{ мин}^{-1}]$  |
|-------|----------------------------------|---------------------------------|
| ГА-1  | н-СН <sub>3</sub>                | $(6,99 \pm 0,68) \cdot 10^{-2}$ |
| ЛГ-58 | н-С <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | $(2,09 \pm 0,13) \cdot 10^{-1}$ |
| ГА-2  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | $(1,37 \pm 0,08)$               |
| ГА-3  | н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | $(6,12 \pm 0,16)$               |
| ГА-18 | н-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | $(1,70 \pm 0,11) \cdot 10$      |
| ГА-6  | н-С <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | $(9,97 \pm 0,31) \cdot 10$      |
| ГА-19 | н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | $(9,06 \pm 0,28) \cdot 10$      |
| ГА-26 | н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | $(5,77 \pm 0,30) \cdot 10$      |
| ГА-27 | н-С <sub>9</sub> H <sub>19</sub> | $(3,24 \pm 0,26) \cdot 10$      |

### Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что антихимотрипсиновая эффективность исследованных ФОС существенно зависит от длины н-алкильного радикала. Так при переходе от метильного (ГА-1) к гексилному производному (ГА-6) константа скорости торможения возрастает почти в 1500 раз. Последующее удлинение алкильного радикала приводило к некоторому снижению константы скорости.

Ранее были исследованы антихолинэстеразные свойства (с ХЭ сыворотки крови лошади - К.Ф.З.И.И.8.) этого ряда ФОС<sup>15</sup>. На рис.3 эти данные сопоставлены с определенной нами антихимотрипсиновой эффективностью.

Как и следовало ожидать, чувствительность холинэстеразы к действию ФОС оказалась на несколько порядков выше.

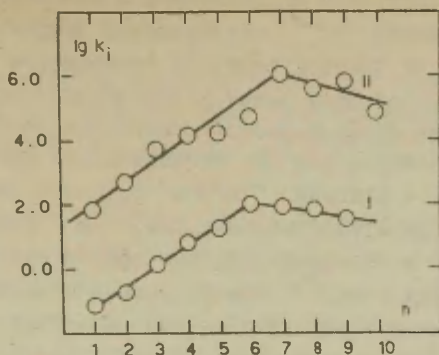


Рис.3. Зависимость логарифма константы скорости торможения ферментативной активности О-н-алкил- S-н-бутил-метилтиофосфонатами от длины нормальной алкильной цепи радикала. I -  $\alpha$ -химотрипсин, II - холинэстераза (ХЭ) сыворотки крови лошади<sup>15</sup>.

Обращает на себя внимание аналогичная зависимость антиферментных свойств ФОС от длины алкильного радикала. Однако, в случае ХЭ максимум активности наблюдается при  $n = 7$  (ГА-19), а для ХТ — при  $n = 6$  (ГА-6).

Сравнением констант ионизации ( $pK_a$ ) соответствующих О-алкилметилтиофосфонатов было показано, что электрофильность атома фосфора в этом ряду остается практически постоянной<sup>15</sup>.

Недавно было высказано предположение о наличии гидрофобной области в активном центре ХТ<sup>19,20</sup>, которая является основой "binding specificity"<sup>21</sup>.

В ряде случаев для ХТ существует линейная корреляция между логарифмом константы связывания ингибиторов и субстратов, и разными параметрами, характеризующими гидрофобность заместителя. В качестве таких параметров могут быть

логарифм молярной доли соответствующей сложному эфиру-субстрату свободной аминокислоты в насыщенном водном растворе последней<sup>22</sup>, молекулярная рефракция<sup>23</sup> и рассчитанная с её помощью величина поверхности заместителя<sup>24</sup>. Такие корреляции лежат в основе адсорбционной теории образования фермент-ингибиторного комплекса.

Если предположить, что для исследованных нами ингибиторов соблюдается принцип "better binding : better reaction", сформулированный Кноулсом<sup>22</sup> на основе данных об активности ХТ в отношении сложных эфиров ацилированных аминокислот (см. напр.<sup>25</sup>) с нормальными цепями, то можно сказать, что изменение антихимотрипсиновой активности этих ФОС определяется их способностью к образованию фермент-ингибиторного комплекса благодаря сорбции гидрофобных радикалов на гидрофобной части активного центра.

С этой точки зрения можно интерпретировать и хорошую линейную корреляцию между  $\log k_1$  и числом атомов углерода в радикале, до  $n = 6$  (см. рис. 3), так как "n" в данном случае линейно зависит, например, от молекулярной рефракции.

В связи с вышеизложенным образование максимума на графике " $\log k_1$  — n" при дальнейшем возрастании "n" оказывается с нашей точки зрения весьма интересным фактом. Наши данные согласуются с аналогичными данными Беккера и др.<sup>10</sup>: алкоксильный радикал при атоме фосфора ( $-\text{OC}_6\text{H}_{13}-\text{n}$ ) для ГА-6 близок по величине к гептильному радикалу ( $-\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{n}$ ) при атоме фосфора у ФОС, обладающего максимальной антихимотрипсиновой активностью<sup>10</sup>.

Зависимость логарифма константы скорости от величины "n" обладает максимумом также и для субстратов ХТ: метиловых эфиров N-ацилированных L-аминокислот общей формулой:  $\text{H}_3\text{CCONHCN}[(\text{CH}_2)_n]\text{COONH}_3$ <sup>25</sup>, и эфиров жирных кислот с о- и м- оксибензойными кислотами<sup>26,27</sup>.

## В ы в о д ы

1. Определены бимолекулярные константы скорости торможения  $\alpha$ -химотрипсина О-н-алкил- S -н-бутилметилтиофосфонатами  $(\text{H}-\text{C}_{\text{H}_{2n+1}}\text{O}) (\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$  —н при  $n = 1-9$ .

2. Установлено, что антихимотрипсиновая эффективность исследованных фосфорорганических соединений существенно зависит от длины алкильной цепи, причем соблюдается хорошая линейная корреляция между  $\log k_1$  и " n " до  $n = 6$  с положительным наклоном, равным 0,64.

3. При дальнейшем увеличении n величина  $\log k_1$  начинает падать; — максимальной активностью обладает О-н-гексил- S -н-бутилметилтиофосфонат (ГА-6,  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ -н).

\* \* \*

Авторы выражают глубокую благодарность А.А.Неймышевой, Н.А.Лошадикину и В.И.Савчуку за синтез ДФФ, и М.Л.Бендеру за любезное предоставление препарата ХТ.

## Л и т е р а т у р а

1. E.D. Adrian, W. Feldberg, B.A. Kilby. Brit.J.Pharmacol, 2;56(1947).
2. М.И. Кабачник, Вестник АН СССР, № 10, 60(1964).
3. E.F. Jansen, M.D.F Nutting, R. Jang, A.K. Balls, J.Biol.Chem.179, 189(1949).
4. E.F. Jansen, M.D.F. Nutting, A.K. Balls, там же 201 (1949).
5. B.S. Hartley, B.A. Kilby, Nature 166, 784(1950).
6. B.S. Hartley, B.A. Kilby, Biochem.J. 50,672(1952).
7. L.A. Mounter, K.D. Tuck, H.C. Alexander, L.T.H. Dien, J.Biol.Chem.226, 873(1957).

8. L.A. Mounter, B.A. Shipley, J.Biol.Chem. 238(6)  
1979 (1963)
9. A.J.J.Ooms, Ph.D. Thesis, University of Leyden (1961).
10. E.L. Becker, T.R. Fukuto, B.Boone, D.C.Canham,  
E.Boger, Biochem.2(1), 72 (1963).
11. B.J. Boone, E.L.Becker, D.H. Canham, Biochim.Biophys.  
Acta 85, 441 (1964).
12. Н.Н. Годовиков, Е.И. Годына, М.И. Кабачник,  
М.Я. Михельсон, Е.В. Розенгарт, В.А.Яков-  
лев, Докл.АН СССР, 151, 1104(1963).
13. А.П. Бресткин, Н.Н. Годовиков, Е.И. Годына, М.И. Ка- -  
бачник, М.Я. Михельсон, Е.В. Розенгарт,  
В.А. Яковлев, Докл.АН СССР, 158, 880(1964).
14. Е.В. Розенгарт, Е.И. Годына, Н.Н. Годовиков, Изв.АН  
СССР, серия хим. № 8, 1370(1965).
15. А.А.Абдувахабов, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник,  
С.С.Миха~~й~~лов, В.И. Розенгарт, Р.В.Сит-  
кевич, Докл.АН СССР 171, 857 (1966).
16. B.S. Hartley, B.A. Kilby, Biochem.J. 56, 288(1954).
17. А.А. Аавиксаар, Т.Я. Илометс, В.А. Пальм, этот  
сборник, II, II, 222 (1965).
18. В.А. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, "Нау-  
ка", М., 1965, стр. II7-II8.
19. J.L. Miles, D.A. Robinson, W.J. Canady, J.Biol.Chem.  
238, 2932 (1963).
20. R.J. Foster, D.R. Coahran, Fedn.Proc.Fedn.Am.Socs.  
exp.Biol., 22, 245 (1963).
21. M.L.Bender, F.J. Kezdy, C.R.Gunter, J.Am.Chem.Soc.,  
86; 3714 (1964).
22. J.R. Knowles, J.theoret.Biol. 2, 213 (1965).



23. J.R. Rapp, C.Niemann, G.E.Hein Biochem. 5(12)  
4100 (1966).
- 24.R. Wildnauer, W.J. Canady, Biochem. 5(9) 2885(1966).
25. J.B. Jones, T. Kunitake, C. Niemann, G.E. Hela,  
J.Am.Chem.Soc., 87 (8) 1777(1965).
26. B.H.J. Hofstee, Biochim. et Biophys.Acta 24, 211  
(1957).
27. B.H.J. Hofstee, Biochim. et Biophys.Acta 32, 182(1959)

The Interaction of Organophosphorus Compounds with  
 $\alpha$ -Chymotrypsin. Antichymotrypsin Effectivity of  
the O-alkyl-S-buthylmethylthiophosphonates.

A.A. Aaviksaar, E.V. Rozengart  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Setchenov's Institute of Evolutionary  
Physiology and Biochemistry, Leningrad.

Received February 3, 1967

S u m m a r y

The antichymotrypsin activity of the O-alkyl-S-buthylmethylthiophosphonates  $[(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SC_4H_9]$ ,  $n = 1-9$  has been studied.

The loss of the activity of chymotrypsin was detected through the respective decrease of rate of the enzymatic hydrolysis of p-nitrophenylacetate measured spectrophotometrically. The corrections counting the contributions by spontaneous and protein catalyzed<sup>16,17</sup> hydrolysis have been taken into consideration.

The pseudo first-order kinetics of inhibition was observed (see Figs.1 and 2 in Russian text).

The bimolecular inhibition rate constants obtained at 25°C, pH=7,60, Na-veronal-HCl buffer,  $\mu=0,04$ , are listed in Table (see Russian text).

The results for chymotrypsin represented in this paper were compared with those ones for serum cholinesterase<sup>15</sup> (see Fig.3 in Russian text,  $\log k_i$  plotted against the number of carbon atoms in the alkyl residue).

The analogous dependence of inhibitory activity on

the length of the normal alkyl chain could be indicated, the maximum activity being at  $n = 6$  for chymotrypsin and  $n = 7$  for cholinesterase.

The results are discussed according to the principle of "better binding ; better reaction"<sup>22</sup>.

The good linear correlation between " $n$ " being the linear function of molecular refraction and  $\log k_1$  in the range  $n = 1-6$  (see Fig.3 in Russian text) indicates to the hydrophobic interaction between the nonpolar area at the active site of chymotrypsin<sup>19,20</sup> and normal alkyl chain of inhibitor being the basis of "binding specificity"<sup>21</sup>.

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

X Гидрирование замещенных производных бензальдегида на палладиевом контакте.

А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 5 февраля 1967 г.

Установление связи любых физических свойств соединений с их реакционной способностью представляет интерес как для изучения механизма химических реакций, так и для выяснения роли различных факторов строения при тех или иных превращениях исследуемого вещества. Одним из частных случаев подобного рода связи является линейная корреляция между величиной сольватохромного эффекта и логарифмами констант скорости каталитического гидрирования вида

$$\lg k = a + b \Delta V_{1,2} \quad (1);$$

впервые обнаруженная для гидрогенизации нитробензолов на скелетном никеле W -5 [1]. Приведенное выше уравнение дает возможность расчета констант скорости каталитического восстановления реакционного центра ряда соединений по информации, получаемой от электронных спектров поглощения. Вместе с тем справедливость уравнения [1] приведена только для процесса гидрогенизации производных нитробензола [1-4], *n* - аминоазобензола [5], *n* - диметил-

аминоазобензола [6] и *N*-нитрозо-*N*-метиланилина [7], в связи со сказанным представляет некоторый интерес изучение сольватохромии и кинетики гидрирования ароматических соединений, ранее в этом плане не изучавшихся.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили шесть моно и два дизамещенных производных бензальдегида (см.таблицу). Гидрирование осуществлялось электролитическим водородом при 20°C и давлении  $10^5$  н/м<sup>2</sup> в среде этилового спирта на описанной нами ранее установке [7]. В качестве катализатора использовался палладиевый контакт марки ГИПХ-105.

Порядок проведения эксперимента был нижеследующим. 0,2 грамма катализатора и 20 миллилитров этанола переносились в утку и обрабатывались 15 минут водородом при 20°C. После чего в утку вводились 2 миллимоля исследуемого вещества, растворенные в 40 миллилитрах этанола, и велось гидрирование с непрерывным наблюдением за его ходом. Отсчеты осуществлялись каждые 30 секунд. Некоторые результаты приведены на рис.1.

Как видно из рисунка 1 гидрирование 4-бромбензальдегида, 3 - метоксибензальдегида и 4-метилбензальдегида в присутствии палладия на угле идет по нулевому наблюдаемому порядку относительно гидрируемого вещества. Аналогичный ход имели кинетические кривые гидрогенизации и для остальных указанных в таблице бензальдегидов. В

связи с этим расчет констант скорости был проведен обработкой экспериментальных данных в координатах  $\frac{V}{V_0} - \tau$  по методу наименьших квадратов ( $V$  - объем водорода, поглощенного к моменту времени  $\tau$ ,  $V_0$  - объем водорода, расходуемого на гидрогенизацию одного миллимоля бензальдегида).

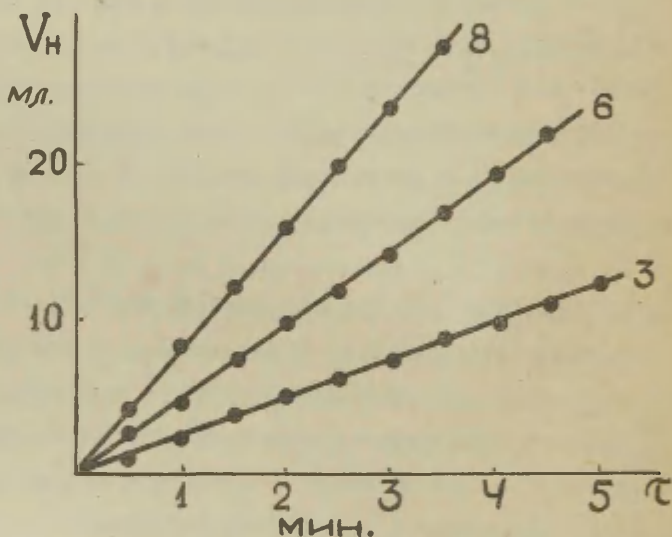


Рис. I. Кинетика каталитического гидрирования замещенных бензальдегидов. Номера линий соответствуют таблице.



Найденные таким способом константы скорости гидрирования семи производных бензальдегида на палладиевом контакте при 20°C приведены в таблице.

| №<br>п/п | С о е д и н е н и я          | К.10 <sup>3</sup><br><u>миллимоле</u><br>мин |
|----------|------------------------------|--|
| I        | 4-диметиламинобензальдегид   | 57   |
| 2        | 4-окси-2-метоксибензальдегид | 73   |
| 3        | 4-метилбензальдегид          | 96   |
| 4        | 3,4-диметоксибензальдегид    | 90   |
| 5        | 2-метоксибензальдегид        | 166  |
| 6        | 3-метоксибензальдегид        | 182  |
| 7        | бензальдегид                 | 226  |
| 8        | 4-бромбензальдегид           | 312  |

Далее в соответствии с поставленной задачей на спектрофотометре СФ-4А были сняты спектры поглощения указанных в таблице соединений в н-гептане и абсолютном этаноле и согласно [8] вычислены значения величины сольватохромного эффекта ( $\Delta\nu_{1,2}$ ). Сопоставление последних с соответствующими логарифмами констант скорости гидрирования показало наличие явно выраженной линейной корреляции между ними (см.рис.2). Аналитическая обработка данных привела к нижеследующему уравнению регрессии  $\lg k$  по

$$\Delta\nu_{1,2}: \lg k = -0,38 - 0,42 \cdot 10^{-3} \Delta\nu_{1,2}$$

Результаты настоящего сообщения и данные, опубликованные ранее, [1-9] свидетельствуют, по нашему мнению, о наличии пропорциональности между изменением энергии активации каталитического гидрирования некоторых ароматических соединений и изменением энергии стабилизации их электронных энергетических уровней, обусловленной взаимодействием с растворителем, при условии, что упомянутые выше изменения вызваны введением заместителя  $R_j$  в бензольное кольцо соединения вида  $C_6H_5Y$ .

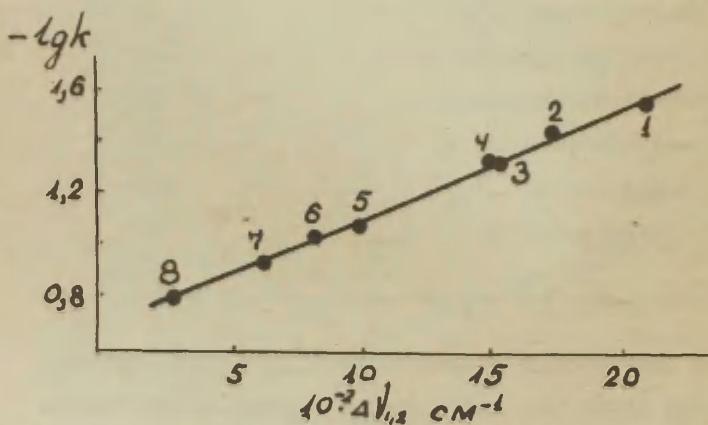


Рис.2. Зависимость между константой скорости каталитического гидрирования и величиной сольватохромного эффекта бензальдегидов. (Номера точек соответствуют таблице).

Действительно, если

$$\Delta F_j^\ddagger - \Delta F_o^\ddagger = \alpha (W_{ij} - W_{io}),$$

то учитывая, что

$$\lg k = -\frac{\Delta F^\ddagger}{2,3 RT} + \lg \frac{kT}{h} \quad \text{и}$$

$$\Delta V_{i,2} = \frac{\sum W_i}{hc},$$

можно записать

$$-\lg k_j + \lg k_o = \frac{hc\alpha}{2,3 RT} (\Delta V_{i,2})_j - \frac{hc\alpha}{2,3 RT} (\Delta V_{i,2})_o \quad (3)$$

Но т.к. для любой реакционной серии

$$\lg k_o = \text{const} \quad \text{и} \quad (\Delta V_{i,2})_o = \text{const}$$

то обозначив

$$-\frac{hc\alpha}{2,3 RT} = b \quad \text{и} \quad -\lg k_o - b(\Delta V_{i,2})_o = a,$$

мы получим из уравнения 3 уравнение I, что на наш взгляд в некоторой мере подтверждает сделанное выше предположение.

Наряду со сказанным считаем необходимым отметить, что результаты, приведенные в настоящем сообщении для ванилина и вератрового альдегида, являются первым экспериментальным указанием на применимость описанного в [3] и [9] метода оценки реакционной способности к ароматическим соединениям, имеющим несколько заместителей в ядре.

---

x/  $\Delta F_j^\ddagger$  и  $\Delta F_o^\ddagger$  — энергии активации гидрогенизации соединения  $RC_6H_4Y$  и  $C_6H_5Y$  соответственно, а  $W_{ij}$  и  $W_{io}$  — энергии стабилизации  $i$ -го электронного энергетического состояния молекул этих соединений.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Докл.АН СССР 158, 171 (1964).
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина Журнал физ.химии 40, 166 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Реакционная способность орг.соединений 3, № 1, 126 (1966).
4. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина "Применение молекулярной спектроскопии в химии", изд."Наука", Москва, 1966г, стр.234.
5. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная. Труды СТИ, сб.38, физика, химия и хим.технология, Красноярск, 1966г, стр.59.
6. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Реакционная способность орг.соединений.
7. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, А.И.Ярошенко, Реакционная способность орг.соединений.
8. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность орг.соединений 3, № 1, 29 (1966).
9. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Докл.АН СССР, 171, 915 (1966).

Absorbtion Spectra and Reactivity of some  
Aromatic compounds. X. Hydrogenisation of  
Substituted Derivatives of Benzaldehyde on  
Falladium Catalyst.

A.V. Finkelstein, V.V. Ivanov  
Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk.

Received February 5, 1967.

S U M M A R Y

The catalytic hydrogenisation of 8 substituted benzaldehydes was investigated in the liquid phase at 20°C. Hydrogen pressure being  $10^5 \text{ N/m}^2$ . The palladium catalyst disperged on the carbon was used.

For the compounds investigated a linear correlation between logarithms of the rate constants of catalytic hydrogenisation and a shift of K-band of the electronic absorbtion spectra caused by the substitution of the solvent were found (see eq.2). This could be considered as a proof of the existense of the depedence between the relevant changes of the activation and stabilization energies borned out by the changes in the molecular structure.

ОСНОВНОСТЬ 4,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИНОВ И ПЕРЕДАЧА ПОЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ ПИПЕРИДИНОВЫЙ ЦИКЛ.

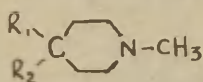
Т. Д. Соколова, С. В. Богатков, Ю. Ф. Малина, Б. В. Унковский,  
Е. М. Черкасова.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова.

Получено 16 февраля 1967 г.

Среди исследований, касающихся передачи полярных эффектов через циклы I-6, гетероциклическая система пиперидина рассмотрена только в одной работе<sup>5</sup> на единственном примере бетаина  $4\text{-CH}_3/2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_9\text{COO}^-$ , в связи с чем ее трансмиссионные свойства остаются неизвестными.

Для решения этого вопроса нами была изучена основность серии 4,4-дизамещенных пиперидинов/I-IX/ общего вида:



где  $R_1 = H, OH$ ;

$$R_2 = H, C_2H_5, C_6H_5, COCH_3, \\ COOCH_3, C\equiv CH, C\equiv$$

/I-IX/

Определение основности соединений этого типа представляет также самостоятельный интерес, поскольку такие данные являются ценными для стереохимических исследований и практически отсутствуют в литературе /основность небольшого числа сходных соединений приведена в <sup>7,8/</sup>.

### Экспериментальная часть.

Большинство изучавшихся соединений I-III, V, VI, VIII, IX/ было получено по описанным ранее методикам <sup>8-12</sup>, чистота подтверждалась совпадением констант с литературными и тонкослойной хроматографией.

I-Метил-4-этилпиперидол-4/IV/ был получен исчерпывающим гидрированием I-метил-4-этилпиперидола-4/VIII/ на скелетном никеле и очищен двукратной вакуумной сублимацией, т.пл.34.5-35.5°. Найдено %: C 67.21, 67.36; H 12.45, 12.50; N 9.73, 10.05.  $C_8H_{17}N$  O. Вычислено %: C 67.13; H 12.89; N 9.79.

I-Метил-4-карбметоксипиперидол-4/У II/ был получен омы-



лением I-метил-4-цианопиперидола-4/III/ по ранее описанной методике <sup>9</sup>, т.пл. 72-73°/из бензина/. Найдено %: С 55.61, 55.28; Н 8.73, 8.75; N 8.35, 8.18. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 55.47; Н 8.73; N 8.09.

Основность определялась методом потенциометрического титрования с помощью потенциометра ЛПУ-01 со стеклянным электродом/5579-ННУ/ и каломельным электродом, заполненным насыщенным метанольным раствором КСг. Электроды калибровались по 0.05М бифталату калия /рН 4.01/, 0.01М тетраборату натрия /рН 9.18/ и фосфатному буферу /рН 7.00/. В связи с нерастворимостью большинства веществ в воде, основность определялась в безводном метиловом спирте. Методика титрования и расчета рK<sub>a</sub> описаны ранее <sup>13,14</sup>. Результаты приведены в табл. I.

### Обсуждение результатов.

Для оценки влияния заместителей R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> на основность пиперидинов можно использовать два метода:

А/рассматривать группу R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C как единый заместитель, для которого, согласно I ,

$$\sigma_{R_1R_2C}^* = 0.36/\sigma_{R_1}^* + \sigma_{R_2}^* / - 0.02 \sigma_{R_1}^* \cdot \sigma_{R_2}^* \quad /I/$$

и исследовать корреляцию рK<sub>a</sub> -  $\sigma_{R_1R_2C}^*$ .

Б/рассматривать заместители и как независимые и коррелировать рK<sub>a</sub> с  $1/\sigma_{R_1}^* + \sigma_{R_2}^* /$ .

Нами были применены оба метода. Оказалось, что в обоих случаях корреляции выполняются одинаково хорошо/см. рис. I, 2 и табл. 2/, при этом точки, отвечающие соединениям I-III, ложатся на одну линию, а остальные - на другую, параллельную первой и проходящую ниже на 0.43ед. рK<sub>a</sub>. Такое различие связано с преимущественными конформациями исследуемых соединений в растворах и предпочтительной пространственной ориентацией заместителей. Из общих стереохимических соображений можно полагать, что у I-метилпиперидола-4/II/ и циангидрина/III/ преобладающей является конформация кресла <sup>15</sup>, с экваториальной ОН-группой <sup>16</sup>, в то время как соединения IV-VIII имеют предпочтительную конформацию с аксиальным гидроксилом <sup>17</sup>, что, как уже отмечалось, приводит к большей основности соединений. Таким образом

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ R_2 \end{array} \text{---} \text{N---CH}_3$$

| №№   | $R_1R_2C$        | Число<br>точек | $pK_a$          | $\Delta V$ | $\sigma_{R_1}^* \sigma_{R_2}^*$ | $\sigma_{R_1R_2C}^{**}$ |
|------|------------------|----------------|-----------------|------------|---------------------------------|-------------------------|
| I    | $CH_2$           | 24             | $7.79 \pm 0.02$ | 0.45       | 0                               | 0                       |
| II   | $HOCH$           | 15             | $7.29 \pm 0.03$ | 0.53       | 1.55                            | 0.555                   |
| III  | $/HO//NC/C$      | 17             | $5.85 \pm 0.02$ | 2.14       | 5.19                            | 1.742                   |
| IV   | $/HO//C_2H_5/C$  | 15             | $7.64 \pm 0.03$ | 0.60       | 1.55                            | 0.555                   |
| V    | $/HO//C_6H_5/C$  | 9              | $7.44 \pm 0.03$ | 2.95       | 2.15                            | 0.751                   |
| VI   | $/HO//CH_3CO/C$  | 17             | $7.00 \pm 0.03$ | 1.96       | 3.23                            | 1.103                   |
| VII  | $/HO//CH_3OOC/C$ | 8              | $6.95 \pm 0.04$ | 1.60       | 3.55                            | 1.213                   |
| VIII | $/HO//CH_2C/C$   | 17             | $6.74 \pm 0.02$ | 2.51       | 3.68                            | 1.249                   |
| IX   | $C=O$            | 16             | $6.91 \pm 0.02$ | 1.24       | -                               | -                       |

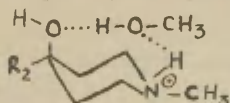
х/  $\Delta V$  - средняя ошибка объемного определения в %.  
хх/ Значения  $\delta^*$  взяты из 21,25.

xx/Значения  $6^*$  взяты из 21,25.

Табл. 2.

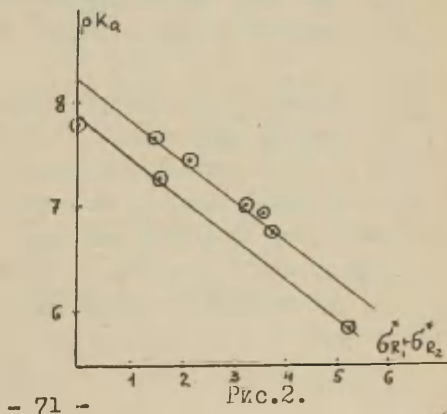
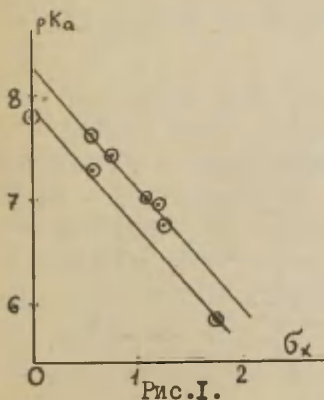
| метод<br>расчета | $\rho^*$         | $z$   | $s$  | $z^*$ |
|------------------|------------------|-------|------|-------|
| А                | $-1.20 \pm 0.10$ | 0.987 | 0.07 | 0.433 |
| Б                | $-0.59 \pm 0.02$ | 0.988 | 0.04 | 0.142 |

в исследуемом ряду расположение заместителей  $R_1$  и  $R_2$  в пространстве оказывает влияние на основность соединений. Механизм такого влияния пока не ясен. С одной стороны возможно, что причиной является изменение ориентации гидроксильного диполя относительно реакционного центра/азота цикла/, как это предполагают Соколов и сотр.<sup>7</sup>. Возможно, однако, что определяющую роль в данном случае играет водородная связь с участием молекулы растворителя  $H_2O, CH_3OH$  и т.п./ Работами Прелюга и Хефлигера<sup>18</sup>, а также чешских исследователей<sup>19</sup> показано, что такая связь наиболее существенна в аммониевых ионах аминокислот. В нашем случае возникновение такой связи при наличии аксиального гидроксила должно приводить к стабилизации аммониевого



иона и, соответственно, к увеличению  $pK_a$  сравнительно с аналогами, имеющими экваториально ориентированную  $OH$ -группу, у которых по пространственным причинам такая связь невозможна. Недостаток экспериментальных данных пока не позволяет отдать предпочтение какой-либо из приведенных гипотез.

Полученные нами корреляции/рис.1,2, табл.2/ позволяют рассмотреть вопрос о передаче полярных эффектов заместителей  $R_1$  и  $R_2$  через пиперидиновый цикл.



Основность некоторых аминов в безводном метиловом спирте.

Табл.3.

| №    | Соединение                   | $pK_a$                | $\Sigma \sigma^{*x/}$ |
|------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| I    | $C_5H_{10}NCH_3$             | $7.79 \pm 0.02$       | -0.14                 |
| X    | $/C_2H_5/3N$                 | $8.39 \pm 0.01$       | -0.30                 |
| XI   | $C_6H_5CH_2N/C_2H_5/2$       | $7.47 \pm 0.03$       | +0.015                |
| XII  | $C_6H_5CH_2N C_5H_{10}$      | $7.25 \pm 0.02$       | +0.075                |
| XIII | $CH \equiv CCH_2N/C_2H_5/2$  | $5.96 \pm 0.03^{xx/}$ | +0.56                 |
| XIV  | $CH \equiv CCH_2N C_5H_{10}$ | $5.76 \pm 0.03^{xx/}$ | +0.62                 |

<sup>x/</sup> Значения  $\sigma^*$  взяты из 21,25.

<sup>xx/</sup> Величины  $pK_a$  взяты из 20.

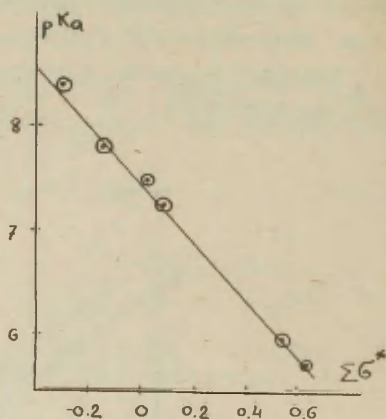


Рис.3.

Согласно Пальму и Туулметсу <sup>I</sup>, влияние заместителя X на реакционный центр Y в системе X-цикл-Y или в более общем случае X-Z-Y, где Z - "передающий остов" молекулы, описывается уравнением /2/:

$$\lg K/K_0 = \rho_{XZ}^* \sigma_X^* = \rho_X^* \sigma_X^* Z^* \quad /2/$$

Значение  $\rho^*$  для диссоциации аммониевых ионов в безводном метаноле было недавно опубликовано,  $-2.73^{20}$ . Нами это значение было уточнено на основании величин  $\rho K_a$ , полученных для ряда аминов с известными  $\Sigma \sigma^*$ , с привлечением некоторых данных <sup>20</sup> /см. табл. 3/. Из корреляции /рис. 3/ методом наименьших квадратов было найдено  $\rho^* = -2.77 \pm 0.08$ ,  $\rho K_a^0 = 7.48 \pm 0.04$ ,  $z = 0.998$ ,  $S = 0.067$ . Исходя из этого, были вычислены значения трансмиссионного коэффициента  $Z^*$ , приведенные в табл. 2. Как уже отмечалось, при расчете по методу /А/ группа  $R, R_1C$  рассматривается как единый заместитель, при расчете же по методу /Б/ атом углерода, связанный с  $R$ , и  $R_1$ , включается в "передающий остов" молекулы. Полученное в последнем случае значение  $Z^* = 0.142$  больше, чем приведенное в <sup>I</sup> для циклогексановой системы  $Z^* = 0.11$  /в <sup>3,4</sup>  $Z^* = 0.07$ /, что вполне естественно, так как в рассматриваемой нами системе реакционный центр Y находится непосредственно в кольце, а не вне его, как в циклогексанкарбоновых кислотах <sup>1,3,4</sup>. В упоминавшейся выше работе Гроба, Ренка и Кайзера <sup>5</sup>, не приведен расчет величины  $Z^*$ , но проведенный нами по их данным приближенный расчет дает величину  $Z^* = 0.14$ , хорошо согласующуюся с определенной из наших данных.

По поводу наиболее вероятного механизма передачи полярного эффекта через алифатические и циклические системы существует две существенно различающиеся точки зрения. Согласно Пальму и Туулметсу <sup>I</sup> в алифатических системах  $X/CH_2/_{n}Y$  передача полярного эффекта осуществляется только по цепи связей /эффект поля отсутствует/ и  $Z^* = Z^*_0 = 0.36/n$ , /"однородное взаимодействие"/. В циклических системах передается как по цепи связей /индукция/, так и через пространство /эффект поля/ при этом оба эффекта аддитивны и величина  $\sigma^*$  является уни-



версальной характеристикой для передачи их обоим, что выражается уравнением /3/:

$$\lg K/K_0 = \Delta p K_0 = \rho_x^* G_x^* (Z_{cb}^* \cdot Z_{np}^*) = \rho_x^* G_x^* Z_x^* + \rho_x^* G_x^* Z_{np}^* / 3 /$$

при этом

$$Z_{cb}^* = \sum_i 0.36^{n_i} \quad , \quad /4/$$

где  $n_i$  — число атомов углерода в  $i$  цепочке, а  $m$  — число цепочек между X и Y. Величина эффекта поля может быть определена по уравнению Кирквуда-Вестгеймера <sup>22,23</sup> /5/:

$$(\Delta p K_a)_{np} = \frac{\mu \cdot e \cdot \cos \varphi}{2.3 \kappa T \mathcal{A}' z^2} \quad /5/$$

где  $\mu$  — дипольный момент заместителя X,  $\varphi$  — угол между осью диполя и линией, связывающей реакционный центр Y с центром диполя,  $z$  — расстояние от Y до центра диполя, и  $\mathcal{A}'$  — эффективная диэлектрическая проницаемость среды.

С другой стороны, по мнению Зигеля и Комарми <sup>3</sup>, а также ряда других авторов <sup>2,4,22</sup>, нет оснований для принципиального разделения полярного эффекта на индукционный и эффект поля, так как в обоих случаях осуществляется электростатическое взаимодействие. Согласно этой точке зрения, различия в эффективности передачи через циклические и алифатические системы сводятся к различиям в ориентации диполя заместителя X относительно Y и к изменению эффективной диэлектрической проницаемости  $\mathcal{A}'$ . В этом случае вся величина  $\lg K/K_0 = \Delta p K$  должна коррелироваться по уравнению /5/. Надо отметить, однако, что многочисленные приближения, используемые при определении  $z$  и  $\cos \varphi$ , а также достаточная произвольность выбора значений  $\mathcal{A}'$  не дают пока возможности экспериментально обосновать или отвергнуть одну из этих точек зрения.

Нами было проведено сопоставление величин  $\mu \cdot \cos \varphi / z^2$  как с экспериментально определенными  $\Delta p K_a$ , так и с  $\Delta p K_a / \rho_x^* G_x^* Z_{np}^*$ . При этом надо иметь в виду, что при расчете по методу /А/  $Z_{cb}^* = 2 \cdot 0.36^2 = 0.259$ ; и, соответственно,

$$Z_{np}^* = 0.433 - 0.259 = 0.174, \text{ независимо от } R_1 \text{ и } R_2.$$

Напротив, при расчете по методу /Б/:

$$Z_{cb}^* = Z_{R_1 R_2 c}^* \cdot 2 \cdot 0.36^2,$$

где  $Z_{R_1 R_2 c}^*$  — коэффициент передачи полярного эффекта через C.



Передача полярных эффектов через пиперидиновую систему.

Табл.4.

| №№   | $pK_a$ | $\Delta pK_a^x$ | $\Delta pK_a / \text{пр}$ | По методу      |            | /Б/        |                           | $\mu \cos \varphi$<br>$z^2$ |
|------|--------|-----------------|---------------------------|----------------|------------|------------|---------------------------|-----------------------------|
|      |        |                 | по ме-<br>тоду /А/        | $Z_{R,R_2C}^*$ | $Z_{CB}^*$ | $Z_{np}^*$ | $\Delta pK_a / \text{пр}$ |                             |
| I    | 7.79   | -               | -                         | -              | -          | -          | -                         | -                           |
| II   | 7.29   | 0.56            | 0.267                     | 0.329          | 0.0853     | 0.0566     | 0.243                     | 0.114                       |
| III  | 5.85   | 2.00            | 0.840                     | .256           | .0664      | .0755      | 1.085                     | 0.269                       |
| IV   | 7.64   | 0.64            | 0.267                     | .329           | .0853      | .0566      | 0.243                     | 0.019                       |
| V    | 7.44   | 0.84            | 0.362                     | .317           | .0822      | .0597      | 0.356                     | 0.084                       |
| VI   | 7.00   | 1.28            | 0.532                     | .295           | .0765      | .0654      | 0.585                     | 0.132                       |
| VII  | 6.95   | 1.33            | 0.585                     | .289           | .0746      | .0673      | 0.662                     | 0.150                       |
| VIII | 6.74   | 1.54            | 0.602                     | .286           | .0741      | .0678      | 0.691                     | 0.106                       |

<sup>x/</sup> Для I-III  $pK_a^0 = 7.85$ , для IV-VIII - 8.28.

атом, связанный с заместителями  $R_1$  и  $R_2$ , и определяемый согласно Пальму<sup>I</sup> по уравнению /7/:

$$Z_{R_1R_2C}^* = 0.36 - 0.02 / Z_{R_1}^* + Z_{R_2}^* / \quad /7/$$

Таким образом  $Z_{R_1R_2C}^*$ ,  $Z_{CB}^*$  и соответственно  $Z_{np}^*$  при этом методе расчета различны для разных соединений в зависимости от  $R_1$  и  $R_2$ . В силу значительной электроотрицательности использовавшихся нами заместителей эти различия достаточно велики. Соотношение величин  $Z_{CB}^*$  и  $Z_{np}^*$  показывает, что пиперидиновая система по трансмиссионным свойствам более близка к алифатической, чем циклогексановая и бициклооктановая, что, по видимому, связано с расположением реакционного центра  $U$  непосредственно в кольце.

Результаты расчета приведены в табл.4. Величины  $\mu \cos \varphi / z^2$  определялись на основании следующих допущений:  
а/ величина  $\mu$  определялась как векторная сумма момен-

тов связей, взятых из <sup>24</sup>;

б/за центр диполя, согласно методике Боудена <sup>4</sup>, принимался С-атом кольца, связанный с  $R_1$  и  $R_2$ ;

в/для соединений III, VI и VII влияние диполей  $R_1$  и  $R_2$  рассматривалось как не зависящее друг от друга и использовался метод расчета, предложенный в I.

Сопоставление вычисленных таким образом величин  $\frac{\mu \cos \varphi}{r^2}$  с  $\Delta pK_a$  и с  $\Delta pK_a / \text{пр} / \text{см. табл. 4/}$  показывает, что во всех случаях наблюдается лишь качественный параллелизм, не допускающий подробного анализа. Таким образом, вопрос о механизме передачи полярного эффекта через циклическую систему замещенных пиперидинов типа I-VIII остается пока открытым, хотя несомненно, что эта передача отличается от передачи в алифатическом ряду.

### Выводы.

1. Основность 4,4-дизамещенных пиперидинов в безводном метиловом спирте коррелируется с индукционными константами заместителей, при этом точки, соответствующие соединениям с различным расположением OH-группы в пространстве, ложатся на две параллельные прямые.

2. Трансмиссионный коэффициент  $Z''$  для пиперидиновой системы больше, чем для циклогексановой, при этом большая часть полярного эффекта передается по цепи связей

3. Между величинами  $\mu \cos \varphi / r^2$  и  $\Delta pK_a$  существует симбатность.

### Литература.

1. В.А. Пальм, А.В. Туулметс, Этот сборник, т. I, вып. I, 44/1964/; т. II, вып. 2, 123/1965/.
2. J. D. Roberts, W. T. Moreland, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167/1953/.
3. S. Siegel, J. M. Komarny, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2547/1960/.
4. K. Bowden, Can. J. Chem., **41**, 2781/1963/.
5. C. A. Greb, B. Renk, A. Kaiser, Chem. Ind., **1955**, 1222.
6. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2570/1956/.

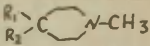
7. Д.В.Соколов, Г.С.Литвиненко, В.И.Артюхин, А.А.Андрусенко,  
Изв.АН КАЗ ССР, Сер.Хим.н.,1965,73
- 8.N.J.Harper, A.H.Beckett, A.D.J.Balon, J.Chem.Soc., 1960, 2704.
- 9.R.E.Lyle, G.G.Lyle, J.Am.Chem.Soc., 76, 3536/1954/.
- 10.S.M.MoElvain, K.Rorig, J.Am.Chem.Soc., 70, 1820/1948/.
- 11.A.Ziering, A.Motonahl, J.Lee, J.Org.Ch., 12, 911/1947/; 22,  
1521/1957/.
- 12.Б.В.Унковский, И.А.Мохир, Е.М.Уринович, ЖОХ, 33, 1808(1963).
- 13.С.В.Богатков, Е.Я.Скобелева, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 36, 134  
(1966).
- 14.Т.И.Рулева, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 37, 66 (1967)
- 15.M.Aroney, R.J.W.LeFevre, J.Chem.Soc., 1958, 3002; 1961, 2161.
- 16.D.H.R.Barton, J.Chem.Soc., 1953, 1027; *Experientia*, 6, 316  
/1950/.
- 17.A.C.Huitric, W.D.Kummler, J.Am., Chem.Soc., 78, 614/1956/.
- 18.V.Prelog, O.Häfliger, *Helv.chim.Acta*, 33, 2021/1950/.
- 19.J.Sicher, M.Tichy, F.Sipos, M.Svoboda, J.Jonas, *Coll.Czech.*  
*Chem.Comm.*, 29, 1561/1964/.
- 20.Р.И.Кругликова, С.В.Васильев, Л.А.Кундрюцкова, Г.Р.Ка-  
линина, ЖОХ, 1967 (в печати).
- 21.H.K.Hall, J.Am.Chem.Soc., 79, 5441/1957/.
- 22.J.G.Kirkwood, F.H.Westheimer, J.Chem.Phys., 6, 506/1938/.
- 23.C.Tanford, J.Am.Chem.Soc., 79, 5348/1957/.
- 24.М.В.Волькенштейн, „Строение и физические свойства моле-  
кул“ М.Л., 1955.
- 25.В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1962).

Basicity of 4,4' - Disubstituted Piperidines and  
Transmission of Polar Effects through Piperidine Ring .

T.D. Sokolova, S.V. Bogatkov, Ju. F. Malina,  
B.V. Unkovsky, E.M. Cherkasova.

Moscow M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical  
Technology. Received February 16, 1967.

S u m m a r y .

The basicity of a series of 4,4' - disubstituted piperidines of a general formula  where  $R_1=OH$ ,  $R_2=H$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $CN$ ,  $C\equiv CH$ ,  $COCH_3$ ,  $COOCH_3$  was determined in methanol solutions to investigate the transmission of polar effects through heterocyclic piperidines systems. Two methods were applied to evaluate the order of substituents influences on pKa values:

a) The pKa -  $\sigma_{R_1R_2C}$  correlation when  $R_1R_2C$  group was considered as the only substituent X.

b) The pKa -  $(\sigma_{R_1} + \sigma_{R_2})$  correlation when  $R_1$  and  $R_2$  groups are considered as independent substituents.

The correlations was good accomplished in the both cases. The basicity of the compounds of these types was found depending on their preferred conformations.

The pKa values of compounds with  $R_1=OH$  and  $R_2=C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $C\equiv CH$ ,  $COCH_3$ ,  $COOCH_3$  having preferred conformations with axial OH - groups plot on the straight line. The pKa values of compounds with  $R_1=OH$  and  $R_2=H$ ,  $CN$  having preferred equatorial OH - conformation plot on the parallel straight line 0,43 pKa units below.

This effect probably depends either on the differences in OH dipole space orientation as regard to nitrogen or on the ammonia cation stabilization due to H - bond in the participation of solvent.

The experimental data do not provide the answer to question about the relative importance of these factors.

The values  $\rho_{X-Z}^*$  (  $-1,20 \pm 0,10$  by method A and  $-0,39 \pm 0,02$  by method B ) and  $Z^* = -\frac{\rho_{X-Z}^*}{\rho_X^*}$  where  $Z^*$  are transmission coefficients were calculated. The magnitude of  $Z^*$  were determined (  $Z^* = 0,433$  by method A and  $Z^* = 0,142$  by method B ).

The polar effect transmission through piperidine ring was found to be more effective than that in cyclohexane ring (  $Z^* = 0,11$  ). The part of the effect transmission through the chain (  $Z = \sum_{i=1}^n 0,36^i$  ) in the piperidine series was found also to be more than that in cyclohexane compounds and it seems to be depending on reaction center location in the ring system. The Kirkwood - Westheimer equation was used to calculate  $\frac{\mu \cos \psi}{r^2}$  values with certain geometrical approximations. The correlations  $\Delta pK_a$ ,  $(\frac{\Delta pK_a}{\frac{\mu \cos \psi}{r^2}})_{space} = \Delta pK_a - (\frac{\Delta pK_a}{\frac{\mu \cos \psi}{r^2}})_{chain}$  and  $\frac{\mu \cos \psi}{r^2}$  values were found to be accomplished only qualitatively.



# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА.

## I. Корреляция потенциалов полуволн величиной сольвато- хромного эффекта.

М.А. Салимов, Э.А. Агаева, Е.Л. Бабаева.

Институт Химии Присадок, г. Баку.

Поступило 20 февраля 1967 г.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал, связывающий реакционную способность органических соединений с их строением и свойствами применяемого растворителя.

Электрохимическое окисление фенолов даёт возможность моделировать процессы, способные объяснить их поведение как антиоксидантов и получить дополнительную информацию о механизме их действия.

Целью настоящей работы явилось изучение электрохимического окисления фенолов и корреляция полученных данных с электронным состоянием исследуемого ряда.

На основании полученных данных был сделан вывод о возможности связи превращения фенольного гидроксила, как некоего реакционного, центра, в процессе электрохимического окисления, с данными по смещению К-полос электронных спектров поглощения, обусловленными заменой растворителя (сольватохромный эффект)<sup>(1,2,3)</sup>.



Объектами исследования служили 12 тщательно очищенных производных фенола. Вольтамперометрические кривые снимались на приборе *LP-60*. Максимальная чувствительность -  $10^{-10}$  А / мм. В качестве анода применялся графитовый электрод, обработанный специальным образом <sup>[4]</sup> ( $d = 8$  мм), катодом служила кадмиевая пластинка площадью 20 кв.см., предварительно промытая 5% -ой азотной кислотой, погружённая в 0,1 М раствор *CdSO<sub>4</sub>* <sup>[5]</sup>. Фон - универсальные буферные растворы с различными значениями рН (1.98 - 11.98). Потенциалы полуволн электрохимического окисления определялись из вольтамперометрических кривых ток - напряжение геометрическим методом <sup>[6]</sup>. Для рассчитанных значений потенциалов полуволн, соответствующих определённым значениям рН раствора, строился график, где для удобства на оси ординат откладывались значения рН, а на оси абсцисс - значения потенциалов полуволн ( $\varphi_{1/2}$ ).

Полученные кривые экстраполировались к нулевому значению рН и определялась величина потенциала полуволны при рН = 0  $\{(\varphi_{1/2})_{\text{pH}=0}\}$  (рис. 1).

Для определения величины сольватохромного эффекта снимались спектры поглощения на *СФ-4*, в качестве растворителя применялись тщательно очищенные н.гексан <sup>[7]</sup> и изопропиловый спирт <sup>[8]</sup>. Величина сольватохромного эффекта для исследуемых соединений рассчитывалась как разность частот соответствующих максимумам К - полос

электронных спектров поглощения. Полученные значения смещений К -полос при переходе от н.гексана к изопропиловому спирту и рассчитанные значения потенциалов полу- волн, экстраполированные к нулевому значению рН приведе- ны в таблице I.

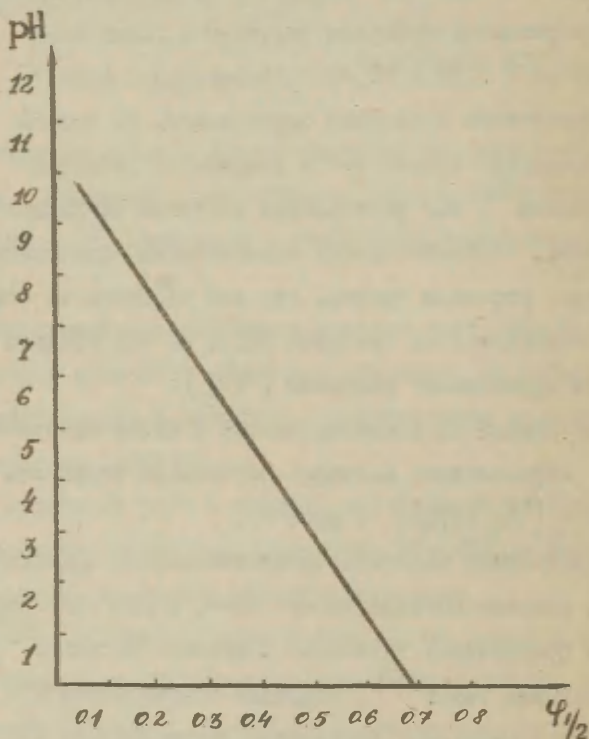


Рис. I.

Определение величины потенциала полуволны методом экстра- поляции для 2,6-дитретбутил-4-метилфенола.

Таблица I.

| №<br>ц/п | соединение                   | $\overline{\Delta U_{1,2}}$<br>см <sup>-1</sup> | $(\varphi_{1,2})_{\text{pH}=0}$<br>вольты |
|----------|------------------------------|---|---|
| I.       | Фенол                        | I34   | I.03                                      |
| 2.       | 3-Метилфенол                 | I34   | I.00                                      |
| 3.       | 4-Метилфенол                 | I30   | 0.98                                      |
| 4.       | 4-Хлорфенол                  | I54   | I.07                                      |
| 5.       | 4-Бромфенол                  | I25   | I.065                                     |
| 6.       | 4-Иодфенол                   | I25   | I.055                                     |
| 7.       | 4-Метоксифенол               | I80   | 0.87                                      |
| 8.       | 2-Третбутил-4-метоксифенол   | 240   | 0.72                                      |
| 9.       | 2-Третбутил-4-метилфенол     | I90   | 0.82                                      |
| IO.      | 2,6-Дитретбутил-4-метилфенол | 250   | 0.69                                      |
| II.      | 2,4,6-Тритретбутил-фенол     | 200   | 0.78                                      |
| I2.      | 2-Оксифенол                  | 260   | 0.60                                      |

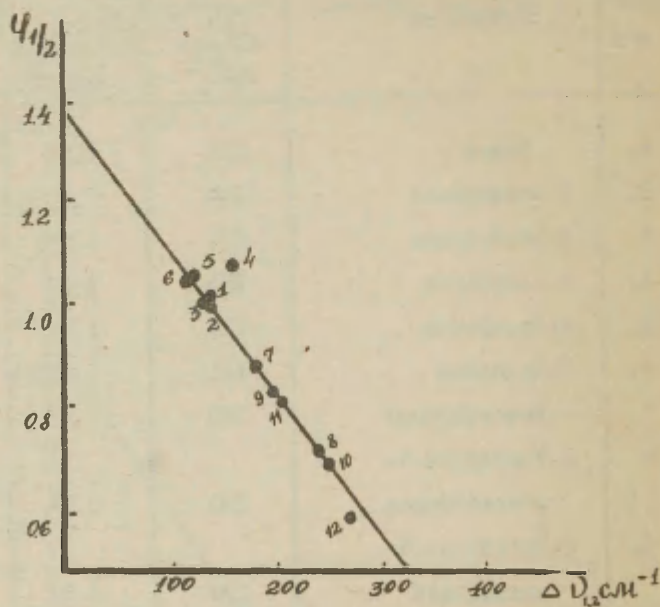


Рис. 2.

Зависимость потенциалов полуволны от величины сольва-  
тохромного эффекта. Цифры соответствуют № соедине-  
ний в таблице I.

Как видно из рис. 2 между величиной сольватохромного эффекта и потенциалами полуволн исследуемых соединений наблюдается линейная зависимость вида:

$$\varphi_{1/2} = 1.39 - 0.285 \cdot 10^{-2} \Delta \bar{D}_{1,2}$$

Полученная зависимость между величиной сольватохромного эффекта и потенциалами полуволн, экстраполированных к нулевому значению pH, может служить доказательством существования связи между изменением свободной энергии активации исходного и активированного состояния и энергией стабилизации, которые обусловлены одними и теми же факторами строения.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. *N. Bayliss, E. McRae, J. Phys.* 58, 1002, (1954).
2. А.В. Финкельштейн, С.В. Лукьянчук, М.А. Наукина, З.М. Кузьмина, *Ж.Ф.Х.*, 38, 2964, (1964).
3. А.В. Финкельштейн, сб. "Реакционная способность органических соединений", т. 3, вып. I(7), (1966).
4. *F. Yaylor, Philip J. Elving and Anne Conrad Anal. Chem.* v.25, №7, (1953).
5. Е.М.Скобец и Н.Н. Атаманенко, Зав. лаб., т.15 (2), (1949).
6. Д.В. Воздинский, Т.С. Семчикова, Труды по химии и химической технологии, вып. 2(8), г. Горький, (1963).
7. *S. Vinogradov, Canadian J. of Chem.* 40, II, (1962).
8. *Herold W. Wolf K. Z. L. ph. Chem.* 12B.194, (1931), C.A., 25, 2921, (1931).

Physiko-Chemical Properties and Reactivity of  
Some Phenol Derivatives.

1. Correlation of the Halfwave Potential by the Value of  
Solvatochromic Effect.

M.A. Salimov, E.A. Agaeva, N.L. Babaeva

Received February 20, 1967

S u m m a r y

The voltoamperometric oxidation of 12-substituted phenols at the polarographic LP-60 was carried out. The graphite electrode was used as anode in universal aqua-alcohol buffer solutions. The obtained halfwave potentials extrapolated to the zero value of  $pH \{(\varphi_{1/2})_{pH=0}\}$  are correlated with the value of solvatochromic effect by the shift of K-bands of electronic spectra observed when hexane is substituted by isopropyl alcohol.



# ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТОТЫ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{SO}_2$ ГРУППЫ В АРИЛТОЗИЛАТАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В.М.Маремяэ

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 21 февраля 1967 г.

Ранее нами были определены индукционные постоянные  $\sigma_c^\circ$  для орто-замещенных фенилов исходя из кинетических данных щелочного гидролиза арилтозилатов в случае водной среды при температурах 40, 50 и 60°C<sup>1</sup>. Найденные средние значения постоянных  $\sigma_c^\circ$  оказались фактически равными постоянным  $\sigma_c^\circ$  при 50°C. Далее эти постоянные  $\sigma_c^\circ$  использовались при корреляции  $\lg k$  указанной реакции в случае разных этано-водных растворителей и при разных температурах. Оказалось, что при этом точки для орто-замещенных и мета- и пара-замещенных производных укладывались на две отдельные прямые. Из этого следует, что если при вычислении величин  $\sigma_c^\circ$  исходить из экспериментальных данных, относящихся к разным условиям, то значения  $\sigma_c^\circ$  значительно различаются<sup>1,2,3</sup>. Поскольку имеющиеся наши данные относятся к водно-этаноловым растворам, представляет интерес получить аналогичные сведения для неводных растворов. В этих целях в качестве объекта исследования нами брались инфракрасные спектры арилтозилатов.

Изучение инфракрасных спектров арилсульфонатов Визгертом показало, что частоты поглощения антисимметричного колебания  $\text{SO}_2$  группы зависят от заместителей в фениловом кольце, причём более электроотрицательным группам соответствуют большие частоты<sup>4</sup>.

В связи с этим основной нашей целью было исследовать зависимость частоты инфракрасного поглощения антисимметричного колебания  $\text{SO}_2$  группы в замещенных арилтозилатах

и на базе этих данных определить  $\sigma_o^\circ$  постоянные для орто-замещенных фенолов в случае неводного раствора.

Инфракрасные спектры арилтозилатов были получены на приборе ИКС-14. В качестве растворителя был взят четыреххлористый углерод. Концентрация исследуемого арилтозилата была в пределах 0,01М. Использовались термостатируемые кюветы с крышками и вкладышами из KBr с толщиной слоя раствора 0,5 мм. ИК - спектры измерялись при температуре 20°C. Скорость прохождения спектра была 16 см<sup>-1</sup>/мин. и скорость движения ленты 6 мм/мин. Применялась призма из NaCl. Барабан монохроматора отградуировался по волновым числам полистирола. Спектры арилтозилатов были записаны в диапазоне 2000-650 см<sup>-1</sup>, но основное внимание было обращено на полосу антисимметричного колебания SO<sub>2</sub> группы в интервале 1350-1400 см<sup>-1</sup>.

В качестве объектов исследования были взяты арилтозилаты с заместителями п-NO<sub>2</sub>, м-NO<sub>2</sub>, м-Cl, Н (незамещенный эфир), м-NH<sub>2</sub>, п-NH<sub>2</sub>, о-NO<sub>2</sub>, о-F, о-Cl, о-OCH<sub>3</sub>, о-CH<sub>3</sub>, о-NH<sub>2</sub> в фенильной части.

Найденные нами ИК частоты антисимметричного колебания SO<sub>2</sub> группы приведены в таблице I. Средние отклонения параллельных измерений величин  $\nu$  в случае отдельных калибровок от среднего арифметического колебались в пределах 1-3 см<sup>-1</sup>.

Таблица I

Частоты ИК-поглощения антисимметричного колебания SO<sub>2</sub> группы в CH<sub>3</sub>--SO<sub>2</sub>-O--X

| Заместитель         | $\nu$ см <sup>-1</sup> | Заместитель          | $\nu$ см <sup>-1</sup> |
|---------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| п - NO <sub>2</sub> | 1394                   | о - NO <sub>2</sub>  | 1394                   |
| м - NO <sub>2</sub> | 1393                   | о - F                | 1386                   |
| м - Cl              | 1386                   | о - Cl               | 1386                   |
| Н                   | 1385                   | о - CH <sub>3</sub>  | 1380                   |
| м - NH <sub>2</sub> | 1380                   | о - OCH <sub>3</sub> | 1382                   |
| п - NH <sub>2</sub> | 1378                   | о - NH <sub>2</sub>  | 1378                   |

Частоты  $\nu$  ИК-поглощения  $\text{SO}_2$  группы для мета- и пара-замещенных производных коррелировались с уточненными нами постоянными  $\bar{\sigma}^\circ$  по уравнению

$$\nu = \nu_0 + \rho_{\text{H.n}} \bar{\sigma}^\circ$$

причем для  $\text{NO}_2$  групп использовались значения  $\sigma^\circ$  для неводных растворов<sup>6</sup>. Был получен следующий результат:

$$\nu = 1382,74 (\pm 0,67) + 14,15 (\pm 1,42) \bar{\sigma}^\circ$$

$$r = 0,981$$

$$s = 1,443$$

На рисунке I представлена зависимость величин  $\nu$  от  $\bar{\sigma}^\circ$  (в случае  $\text{NO}_2$  групп использованы значения  $\sigma^\circ$  для неводных растворов).

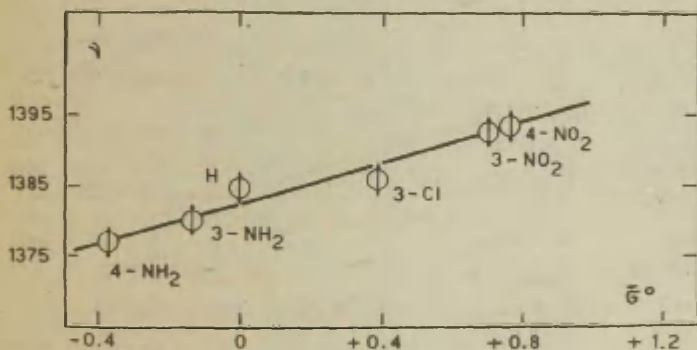


Рис. I. Зависимость величин  $\nu$  от  $\bar{\sigma}^\circ$  (в случае  $\text{NO}_2$  групп использованы значения  $\sigma^\circ$  для неводных растворов).

Исходя из вышеприведенных численных значений  $\rho_{м,п}$ ,  $\nu_o$  и соответствующих  $\nu_{орто}$  (см. табл. I) вычислялись индукционные постоянные  $\sigma_o^\circ$  для орто-заместителей, обозначаемые в данном случае через  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$ .

$$(\sigma_o^\circ)_{CCl_4} = \frac{\nu_{орто} - \nu_o}{\rho_{м,п}} \quad (1)$$

Полученные значения  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$  приведены в таблице 2. Там же указаны средние квадратические ошибки для  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$ , вычисленные исходя из средних квадратических ошибок для  $\rho_{м,п}$  и  $\Delta\nu_{орто}$  (для  $\Delta\nu_{орто}$  она приравнена средне-квадратическому отклонению отдельного измерения  $s$ )<sup>7</sup>. В целях сравнения в таблице 2 приведены  $\sigma_o^\circ$ , определенные нами исходя из кинетических данных целочного гидролиза арилтозилатов для водной среды, обозначенные через  $(\sigma_o^\circ)_{H_2O}$ , а также  $\sigma_{орто}$  Томпсона и Стила<sup>8</sup>, найденные на основе частот ИК-поглощения нитрильной группы в бензонитрилах  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$  в тетрахлорметане и хлороформе.

Таблица 2  
Величины  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$ ,  $(\sigma_o^\circ)_{H_2O}$  и  $\sigma_{орто}$  Томпсона и Стила

| Заместитель          | $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$ | $\sigma_{орто}^8$ | $(\sigma_o^\circ)_{H_2O}^1$ |
|----------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 2 - NO <sub>2</sub>  | 0,80(+0,13)                | 0,95              | 1,247                       |
| 2 - F                | 0,23(+0,10)                | -                 | 0,596                       |
| 2 - Cl               | 0,23(+0,10)                | 0,4               | 0,540                       |
| 2 - OCH <sub>3</sub> | -0,05(+0,10)               | -                 | -0,034                      |
| 2 - CH <sub>3</sub>  | -0,19(+0,10)               | -0,10             | -0,191                      |
| 2 - NH <sub>2</sub>  | -0,33(+0,11)               | -0,35             | 0,074                       |

Из таблицы 2 видно, что точность вычисленных нами величин  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  не высока. Это связано с тем, что диапазон изменений частот  $\nu$  в зависимости от заместителей слишком узок ( $16 \text{ см}^{-1}$ ), а также с погрешностями в определенных нами величинах  $\nu$ .

Сравнение величин  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  и  $(\sigma^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}}$  (см. табл.2) указывает на значительные отличия между ними;  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  и  $(\sigma^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}}$  различаются не только численно, но и относительным порядком расположения отдельных заместителей (особенно в случае  $2\text{-NH}_2$ ).

Величины  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  и  $\sigma_{\text{орто}}$  Томпсона и Стила ближе друг к другу. Томпсон и Стил не указывают величин отклонений для своих  $\sigma_{\text{орто}}$ , но можно предполагать, что их точность вряд ли существенно превышает таковое для  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$ . Учитывая это, можно сказать, что  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  и  $\sigma_{\text{орто}}$  Томпсона и Стила приблизительно равны. Разница между этими величинами является наибольшей в случае  $2\text{-Cl}$  заместителя (см.табл.2). Следует отметить, что величины  $\nu$  для  $2\text{-Cl}$  и  $3\text{-Cl}$  определены на базе одной и той же калибровки и они оказывались равными (см.табл.1), хотя  $\bar{\sigma}^{\circ}$  для  $3\text{-Cl}$  равно 0,385. Поскольку значение  $\nu$  для  $3\text{-Cl}$  немного отклоняется от прямой в координатах  $\nu$  и  $\sigma^{\circ}$  (см.рис.1), то можно считать, что разница между  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  и  $\sigma_{\text{орто}}$  для  $2\text{-Cl}$  в большей степени связано с погрешностями в величинах  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$  (обусловленных калибровкой) и значение  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$ , по-видимому, должна быть больше, т.е. ближе к 0,385. Сравнение величин  $(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}$ ,  $\sigma_{\text{орто}}$  Томпсона и Стила и  $(\sigma^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}}$  ещё раз подтверждает наш вывод о том, что величины  $\sigma_{\text{орто}}$  (и  $\sigma^{\circ}$ ) существенно зависят от растворителя. Если в случае этанола-водных смесей сохранилась линей-



ность между соответствующим  $\sigma^\circ$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^{1,2}$  то в случае негидроксильного неполярного растворителя такая зависимость полностью нарушается (см. табл. 2). При этом величины  $\sigma_{\text{орто}}$ , вычисленные исходя из экспериментальных данных ( $\nu$ ) для двух различных типов соединений, т. е. относящиеся к однотипным растворителям, оказались в данном случае приблизительно равными. Подробнее см. 9.

## В Ы В О Д Ы

1. Измерялись частоты  $\nu$  ИК-поглощения  $\text{SO}_2$  группы в арилтозилатах в случае 12 заместителей в четыреххлористом углеороде.

2. В случае мета- и пара-замещенных арилтозилатов была найдена прямолинейная зависимость между частотами  $\nu$  ИК-поглощения  $\text{SO}_2$  группы и величинами  $\sigma^\circ$ .

3. На базе величин  $\nu$  для орто-замещенных производных и  $\rho_{\text{м.п.}}$  были вычислены постоянные для орто-замещенных фенилов  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$ .

4. Оказалось, что величины  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$ , вычисленные исходя из  $\lg k$  щелочного гидролиза арилтозилатов в воде, и  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  сильно различаются.

5. Величины  $\sigma_{\text{орто}}$  Томпсона и Стила, определенные исходя из частот  $\nu$  ИК-поглощения  $\text{CN}$  группы в бензонитрилах в  $\text{CCl}_4$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  оказались приблизительно равными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Маремьяэ, Ю.Б. Асенбуш, этот сборник, П, вып. I стр. 83 (1965).
2. В.М. Маремьяэ, В.А. Палым, этот сборник, П, вып. 3(5)А, стр. 192 (1965).



3. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, этот сборник, II, вып.3(5)Б, стр.209(1965).
4. Р.В. Визгер, Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Киев, 1964 г.
5. В.М.Маремяэ, В.А. Пальм, этот сборник, I, вып.2, 85 (1964).
6. Справочник химика III, Изд."Химия", 1964.
7. И.С. Березин, Н.П. Жидков, "Методы вычислений", т.I, стр.42 (1962).
8. H.W.Thompson, G.Steel, Trans.Faraday Soc., 52, 1451 (1956).
- 9.В.М.Маремяэ, этот сборник, IV, вып.I, стр. 96 (1967).

# The Investigation of the Infrared Adsorption Frequencies of $\text{SO}_2$ Group in Substituted Aryltosylates

V. Maremäe

Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received February 21, 1967

## S u m m a r y

The infrared spectra of aryltosylates (substituted phenyl p-toluene sulphonates) in  $\text{CCl}_4$  solution have been measured. The stretching frequencies of the asymmetric vibrational band of  $\text{SO}_2$  group have been determined in the range  $1370\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  with a precision  $\pm 1 - 3\text{ cm}^{-1}$ . The results obtained are listed in Table 1 (see Russian text). There exists a linear correlation between the  $\nu$  - values for m- and p-substituted compounds and substituent constants  $\sigma^\circ$  (see Fig. 1). Using the  $\rho$  -value obtained for m- and p-substituted derivatives the values of  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  for ortho-substituted phenyls were calculated employing the equation 1 (see Table 2). For the comparison the values of  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^2$  calculated from the kinetical data for the basic hydrolysis of aryltosylates in water are listed as well as the Thompson's and Steel's values of  $\sigma_0^8$  obtained from the infrared vibrational band intensities of CN group in substituted benzonitriles in  $\text{CCl}_4$  solution. The difference between the values of  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  is significant (particularly for  $\text{NH}_2$  group).

But there is a good agreement between the values of  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$  and  $\sigma_o$  especially if the experimental uncertainties in the case of measurements are counted. These results support our earlier conclusion<sup>1,2</sup> about considerable solvent dependence of the  $\sigma_o$  (and  $\sigma_o^\circ$ ) values. Although the data for the same reaction series in different solvents lead to the different values for  $\sigma_o^\circ$  ( $\sigma_o$ ) the estimation of  $\sigma_o$  ( $\sigma_o^\circ$ ) from two different series in the same solvent led us to very similar values of  $\sigma_o$  ( $\sigma_o^\circ$ ).

# К ВОПРОСУ О ПОЛЯРНОМ ВЛИЯНИИ ОРТО-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В.М. Маремяз

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 25 февраля 1967 г.

Нами была сделана попытка проверить, существует ли аналогия между определенными нами постоянными орто-заместителей  $\sigma^o$  и соответствующими величинами  $\sigma^o$  для мета- и пара-замещенных фенилов, для которых соблюдается уравнение<sup>I</sup>

$$\sigma_{m.p}^o = z_{m.p}^* \sigma^* + z_{m.p}^c \sigma_c^{+(-)} \quad (I)$$

где  $z_{m.p}^*$  и  $z_{m.p}^c$  - проводимости мета- и пара-фениленовых систем при передаче влияний индукционного эффекта и полярного сопряжения соответственно и  $\sigma_c^+ = \sigma_p^+ - 2\sigma_p^o$ , где  $\sigma^*$  - постоянные заместителей Брауна и Окамото<sup>2</sup>.

При определении составляющих индукционного эффекта и полярного сопряжения в случае орто-замещенных фенилов мы исходили из уравнения

$$\sigma_o^o = z_o^* \sigma^* + z_o^c \sigma_R + C \quad (2)$$

где  $\sigma_R = \sigma_p^o - 0,110\sigma^{*3}$  ( $\sigma_R \approx z_{m.p}^c \sigma_c^+$ ), а также из уравнения (2), полагая, что  $C = 0$ .

Постоянная  $C$  включена в уравнение (2) с целью формального отражения какого-то дополнительного влияния заместителя из орто-положения, отсутствующего в случае мета- и пара-замещенных производных. Введение такого добавочного члена  $C$  в уравнение (2) обусловлено тем, что если при вычислении постоянных  $\sigma_o^o$  исходить из экспериментальных данных при разных внешних условиях (растворитель, тем-

пература), то полученные значения  $\sigma_o^\circ$  значительно различаются<sup>4-6</sup>. По своему физическому содержанию постоянная  $C$  не может являться стерическим фактором, поскольку в случае щелочного гидролиза арилтозилатов реакционный центр (S сульфо-группы) удален от замещенного фенилового кольца. Величина  $C$  не может быть обусловлена и влиянием образования внутримолекулярной H-связи, так как в случае названных соединений и изученных заместителей ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ) наличие внутримолекулярной H-связи маловероятно (за исключением  $\text{NH}_2$ ).

При вычислении величин  $Z_o^*$ ,  $Z_o'$  и  $C$  из уравнения (2) использовались значения постоянных  $\sigma_o^\circ$  для водной среды, определенные нами исходя из кинетических данных щелочного гидролиза арилтозилатов<sup>4</sup> и из корреляции  $\text{pK}_a$  замещенных фенолов и ионов анилина при  $25^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>. В дальнейшем для этих постоянных используются обозначения  $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$ . Значения  $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  приведены в таблице I.

Таблица I

Индукционные постоянные орто-замещенных фенолов  
 $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$ <sup>4,7</sup>

| Заместитель       | $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$ | Заместитель        | $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$ |
|-------------------|---|--------------------|---|
| 2 - $\text{NO}_2$ | 1,247                                   | 2 - J              | 0,545                                   |
| 2 - $\text{CN}$   | 1,080                                   | 2 - $\text{Br}$    | 0,570                                   |
| 2 - $\text{F}$    | 0,596                                   | 2 - $\text{NH}_2$  | 0,074                                   |
| 2 - $\text{Cl}$   | 0,540                                   | 2 - $\text{OCH}_3$ | -0,034                                  |

Вычисление  $Z_o$ ,  $Z_o'$  и  $C$  по методу наименьших квадратов исходя из  $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  по уравнению (2) дало следующие результаты:

$$(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} = 0,119(\pm 0,103) \sigma_o^* + 1,130(\pm 0,333) \sigma_R + \quad (3)$$

$$+ 0,331 (\pm 0,270)$$

$$r = 0,965, \quad s = 0,152.$$

или, отбрасывая член  $C$ ;

$$(\sigma_o^o)_{H_2O} = 0,243(\pm 0,019) \sigma^* + 0,785(\pm 0,185) \sigma_R \quad (4)$$

$$r = 0,991, \quad s = 0,141.$$

Относительно большие средние квадратические ошибки для  $Z_o$ ,  $Z'_1$  и  $C$ , а также параметры корреляции  $r$  и  $s$  свидетельствуют о том, что уравнение типа (2) неприменимо к  $(\sigma_o^o)_{H_2O}$ . Уравнение (2) без постоянной  $C$  соблюдается также неточно.

В целях сравнения было проверено соблюдается ли уравнение (2) или оно же без  $C$  в случае  $\sigma_{орто}$  Томпсона и Стила<sup>8</sup>, вычисленные исходя из частот  $\nu$  ИК - поглощения нитрильной группы в бензонитрилах в тетрахлорметане и хлороформе. Найдено:

$$\sigma_{орто} = 0,260(\pm 0,214) \sigma^* + 0,723(\pm 0,762) \sigma_R - \quad (5)$$

$$-0,271(\pm 0,508).$$

$$r = 0,994, \quad s = 0,106.$$

и без  $C$

$$\sigma_{орто} = 0,146(\pm 0,019) \sigma^* + 1,121(\pm 0,134) \sigma'_R. \quad (6)$$

$$r = 0,991, \quad s = 0,085.$$

В отличие от  $(\sigma_o^o)_{H_2O}$  постоянные  $\sigma_{орто}$  Томпсона и Стила подчиняются уравнению типа (2) без  $C$  довольно точно (см.ур.(6)). Полученное при этом значение  $Z'_1 = 1,121(\pm 0,134)$  не отличается в пределах погрешности от единицы. Это означает, что в данном случае орто-заместители сопряжены с бензольным кольцом столь же интенсивно-как и пара-заместители ( $\sigma_R = \sigma_p^o - 0,110 \sigma^{*3}$ ). Такой результат является вполне вероятным, поскольку известно, что в случае замещенного бензольного кольца резонансные структуры равноценны<sup>9</sup>.

Вышеизложенное о применимости уравнения (2) сопряжено с противоречивостью величин  $(\sigma_o^o)_{H_2O}$  и  $\sigma_{орто}$  Томпсона и Стила, сильно различающихся друг от друга (см.табл. I и 2).



Пытаясь как-то внести некоторую ясность в эту проблему, нами вычислены гипотетические значения постоянных  $(\sigma_o^\circ)_{CB}$ , исходя из предположения, что индукционное влияние заместителя из орто-положения передается только по  $\sigma$ -связям.

Вычисление этих величин производилось согласно уравнению

$$(\sigma_o^\circ)_{CB} = (Z_o^*)_{CB} \sigma^* + \sigma_R, \quad (7)$$

где  $(Z_o^*)_{CB} = 0,388^2 = 0,151$  т.е.  $(Z_o^*)_{CB} = 0,388^n$ , где  $n$  - количество углеродных атомов в цепочке<sup>3</sup>. Принималось, что орто-заместители сопряжены с бензольным кольцом в такой же мере как пара-заместители, т.е.  $Z_o' = 1$  в уравнении (2).

Результаты вычисления постоянных  $(\sigma_o^\circ)_{CB}$  представлены в таблице 2.

С целью сравнения в таблицах 2 и 3 приведены также величины  $\sigma_p^\circ$ <sup>10,11</sup> и разные серии постоянных  $\sigma_{орто}$ , вычисленные исходя из следующих экспериментальных данных (в скобках указаны соответствующие обозначения для  $\sigma_{орто}$ ):

1. Величины  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}$  определялись исходя из частот  $\nu$  ИК - поглощения антисимметричного колебания  $SO_2$  группы в арилтозилатах в тетрахлорметане<sup>12</sup>.

2. Частоты  $\nu$  ИК-поглощения нитрильной группы в бензонитрилах в тетрахлорметане и хлороформе  $[(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}]^8$ .

3. Константы скорости щелочного разложения 2 - ароил-оксиметилсульфоний иодида  $[ArCO_2(CH_2)_2S^+Me] I^-$  в воде:

а) вычислены автором  $[(\sigma_o^\circ)_{H_2O}^{2a}]^{13}$ .

б) вычислены нами исходя из данных при другой параллельной концентрации  $KJ [(\sigma_o^\circ)_{H_2O}^{2b}]^{13}$ .

4. Константы скорости парофазного термического разложения алкилбензоатов  $[(\sigma_o^\circ)_2]^{14}$ .

Таблица 2

Постоянные орто-заместителей,  $\sigma_p^\circ$  и отклонения  $\sigma_{орто}$  от  $(\sigma^\circ)_{св}$  т.е.  $\Delta\sigma^\circ$

| Замести-<br>тель     | $(\sigma^\circ)_{св}$ | $\sigma_p^\circ$                        | $(\sigma^\circ)_{ссcl_4}$ | $(\Delta\sigma^\circ)_{ссcl_4}$ | $(\sigma^\circ)_{ссcl_4}^1$ | $(\Delta\sigma^\circ)_{ссcl_4}^1$ |
|----------------------|-----------------------|---|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 2 - NO <sub>2</sub>  | 0,92I                 | 0,895 <sup>a</sup><br>0,73 <sup>б</sup> | 0,80( $\pm$ 0,13)         | 0,12                            | 0,95                        | 0,03                              |
| 2 - CN               | 0,789                 | 0,69 <sup>г</sup><br>0,63 <sup>б</sup>  |                           |                                 |                             |                                   |
| 2 - F                | 0,296                 | 0,17                                    | 0,23( $\pm$ 0,10)         | 0,07                            |                             |                                   |
| 2 - Cl               | 0,373                 | 0,267 <sup>a</sup>                      | 0,23( $\pm$ 0,10)         | 0,14                            | 0,4                         | 0,03                              |
| 2 - J                | 0,364                 | 0,26                                    |                           |                                 |                             |                                   |
| 2 - Br               | 0,315                 | 0,26                                    |                           |                                 |                             |                                   |
| 2 - CH <sub>3</sub>  | -0,069                | -0,138 <sup>a</sup>                     | -0,19( $\pm$ 0,10)        | 0,12                            | -0,1                        | 0,03                              |
| 2 - OCH <sub>3</sub> | -0,074                | -0,141 <sup>a</sup>                     | -0,05( $\pm$ 0,10)        | 0,02                            |                             |                                   |
| 2 - OH               | -0,063                | -0,13                                   |                           |                                 | -0,2                        | 0,14                              |
| 2 - NH <sub>2</sub>  | -0,342                | -0,371                                  | -0,33( $\pm$ 0,11)        | 0,01                            | -0,35                       | 0,01                              |

а) уточненные нами постоянные  $\sigma^\circ$  для водной среды<sup>10</sup>.

б) значения только для растворителей, не имеющих гидроксильных групп<sup>11</sup>.

г) значения для водных растворов и большинства смесей с органическими растворителями.

Таблица 3

Постоянные орто-заместителей и отклонения их от  
 $(\sigma_o^p)_{\text{CB}}$  т.е.  $\Delta\sigma_o$

| Замести-<br>тель     | $(\sigma_o)^{2a}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $(\Delta\sigma_o)^{2a}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $(\sigma_o)^{2b}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $(\Delta\sigma_o)^{2b}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $(\sigma_o)^3_1$ |
|----------------------|--|--|--|--|------------------|
| 2 - NO <sub>2</sub>  | 0,703                                  | 0,22   | 0,86( $\pm 0,09$ )                     | 0,06   | 0,94             |
| 2 - F                | -                                      | -  | -                                      | -  | 0,16             |
| 2 - Cl               | 0,366                                  | 0,007  | 0,44( $\pm 0,07$ )                     | 0,07   | 0,31             |
| 2 - J                | -                                      | -  | -                                      | -  | -                |
| 2 - Br               | -                                      | -  | -                                      | -  | -                |
| 2 - CH <sub>3</sub>  | -0,054                                 | 0,015  | -0,03( $\pm 0,06$ )                    | 0,02   | -0,16            |
| 2 - OCH <sub>3</sub> | 0,095                                  | 0,021  | -0,09( $\pm 0,06$ )                    | 0,005  | -0,53            |
| 2 - NH <sub>2</sub>  | -                                      | -  | -                                      | -  | -                |

Продолжение таблицы 3

| Замести-<br>тель     | $(\Delta\sigma_o)^3_1$ | $(\sigma_o)^4_{\text{C}_6\text{H}_6}$ | $(\Delta\sigma_o)^4_{\text{C}_6\text{H}_6}$ | $(\sigma_o)^5_{\text{CH}_3\text{CN}}$ | $(\Delta\sigma_o)^5_{\text{CH}_3\text{CN}}$ |
|----------------------|------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| 2 - NO <sub>2</sub>  | 0,02                   | 1,00                                  | 0,08  | 0,79                                  | 0,13  |
| 2 - F                | 0,14                   | -                                     | -   | 0,12                                  | 0,18  |
| 2 - Cl               | 0,06                   | 0,38                                  | 0,01  | 0,31                                  | 0,06  |
| 2 - J                | -                      | -                                     | -   | 0,36                                  | 0,0   |
| 2 - Br               | -                      | -                                     | -   | 0,34                                  | 0,03  |
| 2 - CH <sub>3</sub>  | 0,09                   | -0,15                                 | 0,08  | -0,03                                 | 0,04  |
| 2 - OCH <sub>3</sub> | 0,46                   | -                                     | -   | -0,38                                 | 0,21  |
| 2 - NH <sub>2</sub>  | -                      | -0,15                                 | 0,19  | -                                     | -   |

5. Константы равновесия ассоциации замещенных бензойных кислот с 1,3-дифенилгуанидином в бензоле  $[(\sigma_o)_{C_6H_6}]^{I5}$ .

6. Константы окислительно-восстановительного равновесия хронопотенциометрического титрования ферроценов в ацетонитриле  $[(\sigma_o)_{CH_3CN}]^{I6}$ .

В таблицах 2 и 3 приведены также отклонения соответствующих  $\sigma_{орто}$  от  $(\sigma_o)_{CB}$ :

$$\Delta \sigma_o = \sigma_{орто} - (\sigma_o)_{CB} \quad (8)$$

Сравнение величин  $(\sigma_o)_{H_2O}$  в таблице I и  $(\sigma_o)_{CB}$  в таблице 2 показывает, что различия между ними существенны (0,2 - 0,4 единиц). При этом для 2- $ONH_2$  величина  $(\Delta \sigma_o)_{H_2O}$  мала и для 2- $CN_2$  даже отрицательна.

Отклонения величин  $(\sigma_o)_{CCl_4}$  и  $(\sigma_o)_{CCl_4}^I$  от  $(\sigma_o)_{CB}$ , т.е.  $(\Delta \sigma_o)_{CCl_4}$  и  $(\Delta \sigma_o)_{CCl_4}^I$  настолько малы (см. табл. 2<sup>I7</sup>), что они не превышают точности определения величин  $(\sigma_o)_{CCl_4}$  и  $(\sigma_o)_{CCl_4}^I$ . На основе этого можно считать, что величины  $(\sigma_o)_{CCl_4}$  и  $(\sigma_o)_{CCl_4}^I$  являются фактически равными постоянным  $(\sigma_o)_{CB}$ .

В таблице 3 величины  $(\sigma_o)_{H_2O}^{2b}$  в пределах точности их определения также не отличаются от  $(\sigma_o)_{CB}$ . В случае  $(\sigma_o)_{H_2O}^{2a}$  существенное различие имеет место только для  $NO_2$  группы, причем видимо, не совсем объективно, так как в случае параллельных данных  $[(\sigma_o)_{H_2O}^{2b}]$  значение  $\sigma_{орто}$  для  $NO_2$  значительно больше. Для других приведенных в таблице 3 серий значения  $\sigma_{орто}$  для  $NO_2$ ,  $Cl$  и  $CN_2$  относительно мало отличаются от  $(\sigma_o)_{CB}$ . Существенные отклонения  $\Delta \sigma_{орто}$  имеют место для  $ONH_2$  группы. Отличие  $\Delta \sigma_{орто}$  от нуля имеет место и для  $F$ , но меньше других ( $0,1 < \Delta \sigma_{орто} < 0,2$ ).

Вышеприведенные примеры показывают, что в некоторых

случаях влияние орто заместителей является только полярным, складываясь из индукционного и резонансного составляющих. Последнее по своей интенсивности равно сопряжению из пара-положения. Из  $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4} \approx (\sigma_o^\circ)_{CCl_4}^I$  следует, что хотя нитрильная группа относится к типу -С и в принципе орто-заместители типа +С могут вступать в прямое полярное сопряжение с реакционным центром, такого рода взаимодействия не наблюдается. В тех случаях, когда реакционная способность орто-замещенных производных зависит от полярности в "чистом виде", данные для орто-замещенных производных в принципе должны коррелироваться с постоянными  $(\sigma_o^\circ)_{CB}$  и при общей корреляции данных мета- пара- и орто-замещенных производных точки для орто-заместителей должны укладываться на общую прямую с мета- и пара-заместителями т.е.  $\rho_{м.п} = \rho_o$ . Из этого следует, что мерой "орто-эффекта", обозначаемой далее через  $E_o$ , можно считать разницу:

$$\lg \frac{k_{орто}}{k_o} - \rho_{м.п}(\sigma_o^\circ)_{CB} = E_o \quad (9)$$

Тафт<sup>18</sup> предложил в качестве меры "орто-эффекта" соотношение  $k_{орто}/k_{пара}$  или  $\lg k_{орто} - \lg k_{пара}$ . Поскольку величины  $(\sigma_o^\circ)_{CB}$  не намного отличаются от  $\sigma_p^\circ$  (см. табл.2), то в случае реакционных серий, данные которых коррелируются с постоянными  $\sigma^\circ$ , разница между указанными двумя мерами "орто-эффекта" не очень существенна.

Величина "орто-эффекта" может сильно зависеть от условий реакции, в особенности от растворителя. По этой причине в обозначениях  $\sigma_{орто}$  нами был отмечен растворитель, к которому относятся используемые экспериментальные данные. Если в случае одного растворителя орто-заместители оказывают чисто полярное влияние, то в случае другого растворителя может иметь место существенный "орто-эффект" т.е. отклонения от  $(\sigma_o^\circ)_{CB}$ . Соответствующим примером служит реакция щелочного гидролиза арилтозилатов в



воде  $[(\sigma^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}}]$  и водно-этаноловых растворителях<sup>4,5</sup> и ИК- частоты поглощения  $\text{SO}_2$  группы в арилтозилатах в тетрахлорметане  $[(\sigma^{\circ})_{\text{CCl}_4}]$ <sup>17</sup>. Сказанное приводит нас к заключению, что чисто полярного влияния орто-заместителей можно ожидать в случае инертных (неполярных, апротонных) растворителей если отсутствует влияние внутримолекулярной Н-связи.

Величины "орто-эффекта"  $E_0$  для щелочного гидролиза арилтозилатов в случае разных температур в воде и разных водно-спиртовых растворителей при 60°C, вычисленные согласно уравнению (9), приведены в таблице 4.

Таблица 4

Величины "орто-эффекта"  $E_0$  для щелочного гидролиза арилтозилатов

| Заместители          | Водный раствор |       |        | 60°C        |             |             |
|----------------------|----------------|-------|--------|-------------|-------------|-------------|
|                      | 15°C           | 50°C  | 85°C   | 30% этанола | 60% этанола | 80% этанола |
| 2 - NO <sub>2</sub>  | 0,929          | 0,568 | 0,519  | 0,254       | 0,225       | 0,244       |
| 2 - F                | 0,766          | 0,515 | 0,336  | 0,307       | 0,380       | 0,220       |
| 2 - Cl               | -              | 0,190 | -      | 0,089       | 0,092       | 0,003       |
| 2 - NH <sub>2</sub>  | 0,934          | 0,712 | 0,425  | 0,666       | 0,817       | 0,536       |
| 2 - OCH <sub>3</sub> | 0,160          | 0,080 | -0,070 | -           | 0,002       | -0,102      |
| 2 - CH <sub>3</sub>  | -              | 0,208 | -0,249 | -           | -0,343      | -           |

Величины  $E_0$  для щелочного гидролиза арилтозилатов изменяются от 0,1 до 0,9. Для 2-OCH<sub>3</sub> и 2-Cl эти величины меньше других ( $E_0 < 0,2$ ).

Остается обсудить вопрос, каким взаимодействием орто-заместителей с реакционным центром обусловлен в случае щелочного гидролиза арилтозилатов "орто-эффект", имеющий в этом случае положительное значение ( $E_0 > 0$ ). Уже выше было отмечено, что такое дополнительное влияние замести-



телей из орто-положения в принципе не может быть вызвано стерическим фактором, а также образованием внутримолекулярной Н-связи (за исключением  $\text{NH}_2$ ). Следовательно, из числа известных структурных факторов остается рассмотреть эффект поля.

Считается<sup>19</sup>, что эффект поля находится в обратно-пропорциональной зависимости от диэлектрической постоянной среды.

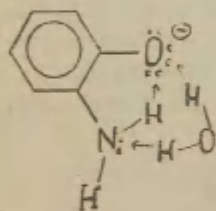
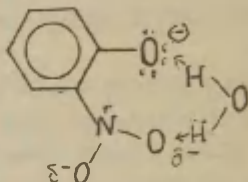
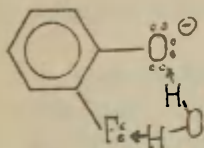
Исходя из этого маловероятно, что изучаемая нами реакция ускоряется взаимодействием заместителя и реакционного центра по механизму эффекта поля, поскольку такого рода влияния не наблюдалось даже в случае реакционных серий в средах с малой диэлектрической постоянной ( $D$  в тетрахлорметане равна 2,23). В пользу вышеприведенного говорят и величины  $E_0$ , вычисленные исходя из данных для щелочного гидролиза арилтозилатов, которые имеют самые большие значения в случае водного раствора при более низких температурах (см. табл. 4).

Поскольку с постоянными  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  хорошо коррелировались значения  $\text{pK}_a$  фенолов и ионов анилина в воде при  $25^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>, то нам кажется, что во всех этих случаях заместители из орто-положения оказывают аналогичное дополнительное влияние.

Из вышеизложенного остается впечатление, что в случае названных реакционных серий вода (и этанол) способствует стабилизации конечных продуктов (или активированных комплексов) орто-замещенных производных больше, чем в случае мета- и пара-замещенных производных.

Возможно, что молекулы воды способны образовать цикл между орто-заместителем (исключая  $\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3$ ) и неподеленной  $p$ -электронной парой кислорода в феноксидной группе арилтозилатов, отрицательным кислородом в фенолят-ионе или  $\text{NH}_2$  группы в случае ионов анилина. Если такая сольватация имеет место, то она играет значительно большую при стабилизации конечных продуктов реакции

(или активированных комплексов), способствуя делокализации отрицательного заряда феноксидной группы (либо р-электронов в случае анилинов). Названные циклы можно представить следующим образом:



Значение  $E_o$  для  $NH_2$ -группы несколько больше остальных заместителей. Это различие проявляется особенно резко в случае спиртовых растворов. Это свидетельствует в пользу того, что в случае 2- $NH_2$  замещенных производных оказывает влияние также образование внутримолеку-

лярной Н-связи, которое стабилизирует конечное (или активированное) состояние.

Поскольку величина  $E_o$  оказалась ничтожной для  $OSCH_3$  (и  $C[ ]$ ), то вероятно, что сольватация приведенного типа в случае этого заместителя не оказывает влияния. Небольшое отрицательное значение  $E_o$  для 2- $CH_3$  можно объяснить влиянием стерического препятствия этой группы при сольватации<sup>20,21</sup>.

Таким образом на примере щелочного гидролиза арилатов в водно-спиртовых растворах показано, что "орто-эффект" может иметь место и в случае отсутствия стерического фактора, эффекта поля и образования внутримолекулярной Н-связи. Обнаруженный нами "орто-эффект" заключается в стабилизации конечного или активированного состояния больше, чем в случае мета- и пара-замещенных производных. Возможно, что последнее обусловлено специфической сольва-

тацией молекулами воды (и спирта). С этим согласуются и наши данные о частотах ИК-поглощения  $\text{SO}_2$  группы арилтозилатов в тетрахлорметане, в случае которых "орто-эффект" не обнаруживался.<sup>12</sup>

## В Ы В О Д Ы

1. Найдено, что в случае постоянных  $(\sigma_c^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  уравнение (2) соблюдается неточно.

2. Полярное влияние заместителей из орто-положения состоит из индукционного влияния заместителя, передаваемого лишь по  $\sigma$ -связям и из полярного сопряжения заместителя с бензольным кольцом, равного этому влиянию из пара-положения.

3. Предложена мера "орто-эффекта"  $E_o$ .

4. В случае отсутствия "орто-эффекта" данные для орто-замещенных производных коррелируются с вычисленными постоянными  $(\sigma_c^\circ)_{\text{CB}}$  и точки для орто-заместителей должны ложиться на общую прямую с мета- и пара-заместителями.

5. "Орто-эффект" может иметь место и в случае отсутствия стерического влияния и образования внутримолекулярной Н-связи. Предложено, что такой "орто-эффект" может быть обусловлен циклической специфической сольватацией орто-замещенных производных.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.А. Палым, А.В. Туулметс, этот сборник, I, вып. I, 33 (1964).
2. H.C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
3. В.А. Палым "Основы количественной теории органических реакций", Изд. "Химия", Л-д, 1967.
4. В.М. Маремяэ, Ю.Б. Асенбуш, этот сборник, II, вып. I, стр. 83 (1965).

5. В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм, этот сборник, П, вып.3(5)А, стр.192 (1965).
6. В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм, этот сборник, П, вып.3(5)Б, стр.209 (1965).
7. И.А. Коппель, В.М. Маремьяэ, В.А. Туулметс, этот сборник, П, вып.3(5)А, стр.39 (1965).
8. W.Thompson, G. Steel, Trans.Faraday Soc., 52, 1451(1956).
9. О.А. Реутов "Теоретические основы органической химии", глава I, Изд.Московского университета, 1964.
10. В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм, этот сборник, I, вып.2 85 (1964).
11. Справочник химика III, Изд."Химия" 1964.
12. В. Маремьяэ, этот сборник, т.IV, стр. (1967).
13. R. Mammalis, H.N. Rydon, J.Chem.Soc., 1955, 1049.
14. G.G. Smith, D.A.K. Jones, Abstracts, 144 th National Meeting of the American Chemical Society, 1963, p.58M.
15. M.M. Davis, H.B. Hetzer, J.Research Natl.Bur.Standarts, 60, 569 (1958).
16. W. Little, C.N. Reilley, J.D. Johnson, A.P. Sanders, J.Am.Chem.Soc. 86, 1381 (1964).
17. В.М. Маремьяэ, этот сборник, т.IV, вып.I, стр. (1967).
18. R.W. Taft, Jr., глава XIII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ,И., 1960.
19. J.G. Kirkwood, F.H. Westheimer, J.Chem.Phys., 6, 506(1938)
20. C.L.de Ligny, H.J. Kreutzer, Mess G.F. Wisserman, Rec. trav.chem. Pays-Bas, 85, 7 (1966).
21. C.L.de Ligny, Rec.trav.chim.Pays-Bas, 85, 1114(1966).

# To the Problem of the Polar Effect of ortho-Substituents

V. Maremäe

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received February 25, 1967

## S u m m a r y

The application of the equation (2) to  $(\sigma_c^e)_{H_2O}$  values (see Table 1) has been examined. The results obtained by the least square treatment (Eqs. 3, 4) show that the correlation according to the equation (2) is rather bad. On the other hand the  $(\sigma_o)_{CCl_4}$  values<sup>8</sup> (estimated by Thompson and Steel using infrared intensities of vibrational band of CN group in substituted benzonitriles in  $CCl_4$  solution) are correlated quite well:

$$(\sigma_o)_{CCl_4} = 0,146(\pm 0,019) \sigma^* + 1,121(\pm 0,134) \cdot \sigma_R$$

$$r = 0,991, \quad s = 0,085.$$

For the purposes of the comparison the  $(\sigma_o^e)_{CB}$  values were calculated employing the equation (7), i.e. assuming that the transmission of the inductive interaction is realised through  $\sigma$ -bonds only and that the resonance interaction between the benzene ring and the o-substituent equals to this one in the case of p-substituents.  $(\sigma_o^e)_{CB}$ ,  $\sigma_p^o$  and different sets of  $\sigma_{ortho}$  values and the differences  $\Delta\sigma_o = \sigma_o - (\sigma_o^e)_{CB}$ , are listed in the Tables 2 and 3.  $(\sigma_o^e)_{CB}$ ,  $(\sigma_o)_{CCl_4}$  and  $(\sigma_c^e)_{CCl_4}$  (obtained using infrared frequencies  $\nu$  of  $SO_2$  group in aryltosylates in  $CCl_4$  solution) values are about the same consi-



dering the experimental uncertainties.

The  $(\Delta \sigma_o)^{2b}$  and  $\Delta \sigma_o$  values for  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ , and  $\text{CH}_3$  in Table 3 are barely significant ( $\Delta \sigma_o < 0,1$ ). Considerable deviation from  $(\sigma_o^\circ)_{\text{CB}}$  value is observed for  $\text{OCH}_3$  substituent (and  $\text{NH}_2$ ,  $\text{F}$ ). The difference between  $(\sigma_o^\circ)_{\text{CB}}$  and  $(\sigma_o^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  is essential.

From the data in Table 2 and 3 it is obvious that in the several cases the o-substituents exert only their polar effect, which can be represented by the equation.

$$(\sigma_o^\circ)_{\text{CB}} = 0,151 \sigma^* + \sigma_{\text{R}},$$

where  $\sigma_{\text{R}} = \sigma_{\text{p}}^\circ - 0,110 \sigma^{*3}$ .

The eq.9 for the quantitative measure  $E_o$  of the "ortho-effect" has been proposed.

As much as the difference between  $\sigma_{\text{p}}^\circ$  and  $(\sigma_o^\circ)_{\text{CB}}$  is not significant (see Table 2), in the cases when experimental data for p-substituted compounds could be correlated with  $\sigma_{\text{p}}^\circ$ , the difference between by Taft's<sup>8</sup> one and the measure of the "ortho-effect" according to the eq.9 is not essential.

The  $E_o$  values for the basic hydrolyses of aryltosylates in water at different temperatures and in water-ethanol mixtures at  $60^\circ\text{C}$  are represented in Table 4. The  $E_o$  values are considerably dependent upon the solvent and the temperature. The striking example of such dependence is represented by the data for basic hydrolysis of aryltosylates in water solution and for the infrared frequencies of  $\text{SO}_2$  group in aryltosylates in  $\text{CCl}_4$ . For the latter ones the presence of "ortho-effect" could not be dedected, that is  $(\sigma_o^\circ)_{\text{CCl}_4} = (\sigma_o^\circ)_{\text{CB}}$ .

It seems that in the case of the basic hydrolysis of aryltosylates the presence of water (ethanol) increases the rate for o-substituted compounds more than in the case of m- and p-substituents. This acceleration may be



caused by the more pronounced stabilization of the transition (or final) state in the cases of o-substituents when compared with the case of m- and p-substituents. So one can conclude that "ortho-effect" may take place even in the absence of the steric effects, intramolecular H-bond and field effect.

# ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

## І. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЛЬДЕГИДНОМ ЯДРЕ НА ОСНОВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНОВ.

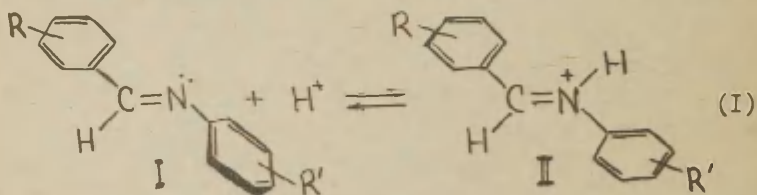
В.И.Минкин, В.А.Бренъ

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
Ростов-на-Дону

Поступило І марта 1967 г.

Ароматические азометины І являются редким примером неплоской неконденсированной ароматической системы, в которой аюпланарность арильных ядер обусловлена не только пространственными, но и, главным образом, электронными факторами строения<sup>1-3</sup>.

Указанная структурная особенность азометинов существенно отражается на электронодонорных свойствах иминного азота, что было отмечено при изучении направления<sup>4</sup> и кинетики<sup>5</sup> реакций кватернизации соединений типа І. Однако, наиболее характерная для азометинов реакция электрофильного присоединения - протонирование (І) - весьма чувствительная к варьированию строения І, исследована к настоящему времени лишь на нескольких отдельных примерах<sup>6-13</sup>.



Несистематический выбор соединений и условий проведения реакции, наряду с недостатками экспериментальных методик в некоторых работах<sup>6,10,13</sup> (см. напр.<sup>7,14</sup>), исключают возможность группировки данных по определённым реакционным сериям и, следовательно, применение аппарата корреляционного анализа

для изучения соотношений типа структура – свойство.

Задачами настоящей работы были: 1) выбор удобных способа и условий определения констант кислотно-основного равновесия азометинов, 2) изучение влияния заместителей в альдегидном фрагменте I (т.е. в реакционных сериях с закреплённым заместителем  $R'$  и варьируемым  $R$ ), 3) установление связи между строением и основностью азометинов указанного строения.

### Экспериментальная часть

Исходные соединения синтезированы путём 1-2-часового кипячения в этаноле эквимольных количеств соответствующих амина и альдегида и очищались до постоянной точки плавления посредством 3-4-кратной перекристаллизации из подходящего растворителя (обычно этанола). Т.пл. полученных азометинов указаны в табл. I

Методика измерений. Константы ионизации сопряжённых кислот азометинов определялись с помощью потенциометрического титрования азометинов в безводном ацетонитриле, содержащем в качестве буфера  $0,002 \text{ M } (C_2H_5)_4NClO_4$  при температуре  $25^\circ \pm 0,1^\circ$ .

Преимуществами ацетонитрила как растворителя в данном случае являются: высокие дифференцирующее действие<sup>15</sup> и растворяющая способность, низкое значение константы автопротолиза, обеспечивающее резкий скачок в точке эквивалентности<sup>16</sup>, отсутствие химического взаимодействия с азометинами, возможность получения достаточно безводного растворителя для исключения легко идущего гидролиза азометинов, катализируемого протонами. Титрантом служил  $0,1 \text{ M}$  раствор хлорной кислоты в безводной уксусной кислоте, приготовленный как указано в <sup>16,17</sup>.

Измерения проводились на потенциометре ЛПУ-01, перестроенном на шкалу милливольт. Датчик ДЛ-01 был смонтирован заодно с магнитной мешалкой и приспособлен для пары электродов стеклянный – серебряный вспомогательный. В качестве электрода сравнения применялся видоизменённый электрод Плесскова,<sup>18</sup> представляющий собой посеребренный гальваническим способом платиновый электрод, помещённый в стеклянный чехол с  $0,01 \text{ M } AgNO_3$  в ацетонитриле. Электролитический контакт в электроде

сравнения осуществляется при помощи микропористой керамической пластинки, впаянной в дно стеклянного чехла. Использование такой электродной системы обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов, величина диффузионного потенциала мала и постоянна в ходе определений. Калибровка стеклянного электрода относительно серебряного проводилась по методике<sup>19</sup>

Концентрации азометинов в растворе в начале титрования составляли около 0,003 М. Термодинамические константы ионизации рассчитывались по уравнению

$$pK_a^T = p_{an}^+ + \log \frac{[BH^+]}{[B]} + \log f, \quad (2)$$

где  $p_{an}^+$  — отрицательный логарифм активности ионов водорода, а  $\log f = -1.5 \sqrt{m}$ <sup>18</sup>

Полученные в данной работе значения  $pK_a^T$  азометинов представлены в табл. I. Средняя точность приводимых величин не хуже  $\pm 0,06$  единицы  $pK_a$ .

### Обсуждение результатов

Константы ионизации сопряжённых кислот азометинов в каждой из реакционных серий I—VI (табл. 2) коррелируются  $\sigma^+$ -константами заместителей R, что свидетельствует о наличии прямого полярного сопряжения с реакционным центром — иминным азотом. Точность выполнения корреляции иллюстрируется графически рисунком I и данными табл. 2

Абсолютные значения реакционных констант  $\sigma^+$  сравнительно невелики для реакций, коррелируемых электрофильными константами заместителей. Это может быть связано с тем, что в основаниях I частично сохраняется эффект прямого полярного сопряжения заместителей R с реакционным центром. Наличие указанного эффекта обуславливается неплоской структурой молекул азометинов, в которой реализуется возможность сопряжения неподелённой электронной пары (n) азота с  $\pi$ -системой аминного кольца. Такое сопряжение увеличивает эффективную электроотрицательность иминного азота (как, например, в ароматических аминах по сравнению с алифатическими) и вызывает дополнительное смещение  $\pi$ -электронов с альдегидного арильного ядра на

Т а б л и ц а I

Температуры плавления (кипения) и  $pK_a$  (25°) азометинов в ацетонитриле

| $R' \backslash R$                          | свой-<br>ство | H    | <i>m</i> -OH | <i>n</i> -OH | <i>n</i> -OCH <sub>3</sub> | <i>n</i> -CH <sub>3</sub> | <i>n</i> -F | <i>m</i> -Cl | <i>n</i> -Cl | <i>m</i> -Br | <i>n</i> -Br | <i>n</i> -I | <i>m</i> -NO <sub>2</sub> | <i>n</i> -NO <sub>2</sub> |
|--|---------------|------|--------------|--------------|----------------------------|---------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>n</i> -OCH <sub>3</sub>                 | Тпл.°C        | 72   | 125          | 208          | 146                        | 87                        | 98          | 73           | 124          | 78           | 152          | 180         | 83                        | 134                       |
|  | $pK_a$        | 1045 | 1060         | 1208         | 1183                       | 1104                      | 1023        | 937          | 987          | 938          | 979          | 983         | 864                       | 840                       |
| H  | Тпл.°C        | 51   | 91           | 191          | 60                         | 41                        | 33          | 167/3        | 65           | 172/5        | 74           | 91          | 66                        | 93                        |
|  | $pK_a$        | 987  | 990          | 1151         | 1116                       | 1041                      | 955         | 897          | 936          | 891          | 931          | 922         | 806                       | 779                       |
| <i>n</i> -F                                | Тпл.°C        | 57   | 144          | 180          | 63                         | 69                        | 65          | 37           | 58           |              | 61           | 98          | 89                        | 112                       |
|  | $pK_a$        | 942  | 958          | 1100         | 1062                       | 995                       | 910         | 828          | 869          |              | 874          | 874         | 768                       | 726                       |
| <i>m</i> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Тпл.°C        | 52   | 107          | 176          | 76                         | 98                        | 97          | 92           | 119          | 95           | 118          | 114         | 162                       | 180                       |
|  | $pK_a$        | 862  | 857          | 1035         | 1023                       | 920                       | 832         | 770          | 810          | 771          | 804          | 807         | 703                       | 687                       |
| <i>n</i> -CF <sub>3</sub>                  | Тпл.°C        | 65   |              | 179          | 85                         | 115                       |             |              | 88           | 175/3        |              | 123         | 238/16                    | 128                       |
|  | $pK_a$        | 830  |              | 1008         | 980                        | 895                       |             |              | 768          | 732          |              | 776         | 682                       | 674                       |
| <i>m</i> -NO <sub>2</sub>                  | Тпл.°C        | 70   | 148          | 192          | 112                        | 79                        | 126         | 114          | 125          | 119          | 127          | 125         | 161                       | 152                       |
|  | $pK_a$        | 788  | 791          | 952          | 938                        | 843                       | 745         | 685          | 737          | 687          | 735          | 733         | 652                       | 618                       |



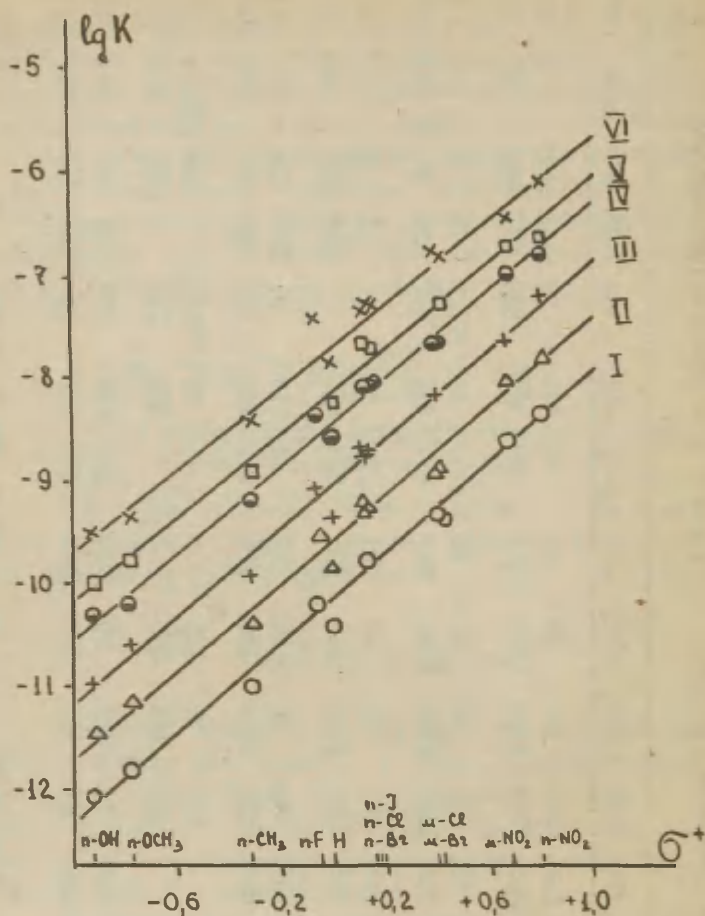


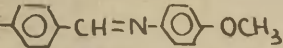
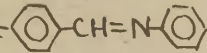
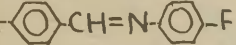
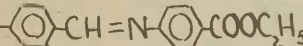
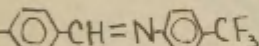
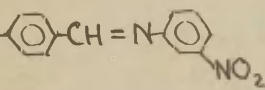
Рис. I

Корреляция констант кислотно-основного  
равновесия шиффовых оснований в ацето-  
нитриле при 25°



Т а б л и ц а 2

Реакционные константы и корреляционные параметры для кислотной ионизации сопряжённых кислот азометинов

| Реакционная серия <sup>*)</sup>  | $\rho^+$ | $\tau$ | S     |
|--|----------|--------|-------|
| I R-    | +2,173   | 0,995  | 0,124 |
| II R-   | +2,092   | 0,982  | 0,221 |
| III R-  | +2,137   | 0,991  | 0,161 |
| IV R-   | +2,100   | 0,993  | 0,138 |
| V R-    | +2,028   | 0,998  | 0,070 |
| VI R-   | +1,994   | 0,990  | 0,163 |

<sup>\*)</sup> - заместители R приведены в табл. I

азометиновую группу.

Смещение  $n$ -электронов на  $\Pi$ -орбитали аминного ядра азометинов должно быть стимулировано электроноакцепторными заместителями в аминном ядре, т.е. в реакционных сериях IV-VI. Соответственно этому следует ожидать, что сопряжение заместителей в альдегидном фрагменте с азометиновой группой в этих сериях будет выше, чем в реакционных сериях I-III. Действительно, анализ экспериментальных данных с помощью уравнения (3) типа уравнения Юскава-Цуно:

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho^0 (\sigma^0 + \tau \Delta \sigma^+)$$
(3)

где  $\Delta \sigma_c^+ = \sigma^+ - \sigma^0$ , обнаруживает существенные различия между двумя группами реакционных серий: I-III и IV-VI (рис.2).

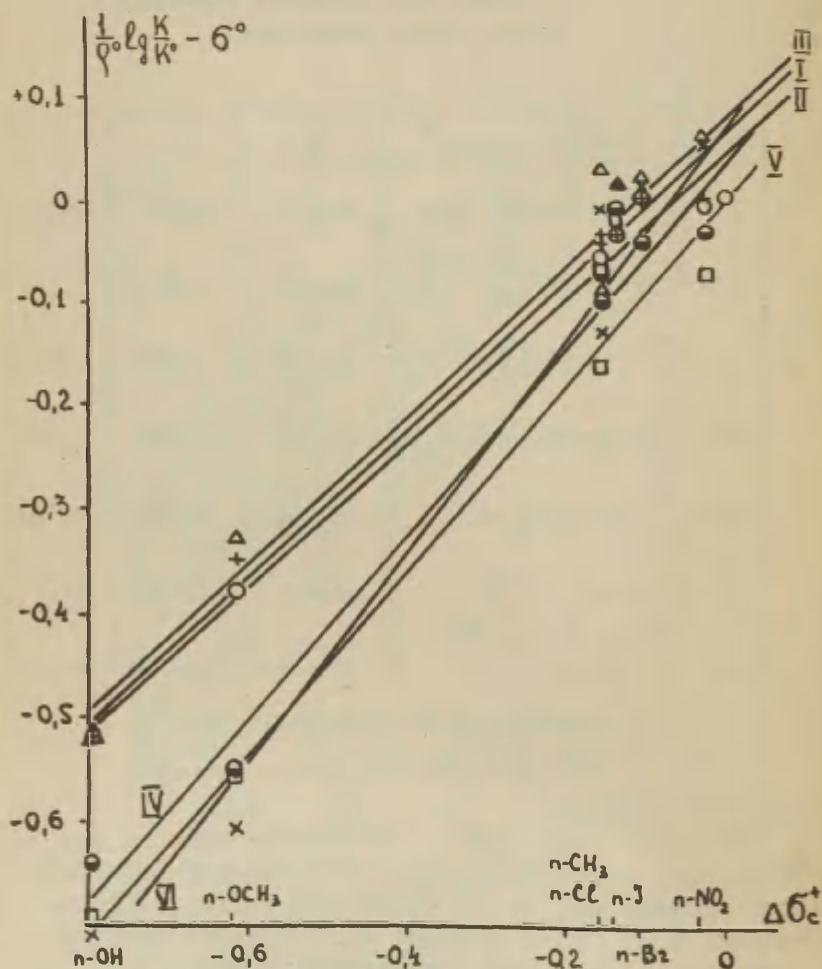


Рис.2

Корреляция реакционных серий I-VI  
по уравнению (3)

Значения параметров  $\rho^0$  и  $\tau$  приведены в табл.3. Можно видеть, что величины  $\tau$ , характеризующие степень сопряжения заместителей с реакционным центром, заметно выше для реакционных серий IY-YI.

Т а б л и ц а 3  
Корреляционные параметры уравнения (3) в реакционных сериях I-YI (номера соответствуют табл.2)

| С е р и я | $\rho^0$ | $\tau$ |
|-----------|----------|--------|
| I         | +2,564   | 0,67   |
| II        | +2,556   | 0,64   |
| III       | +2,461   | 0,68   |
| IY        | +2,250   | 0,89   |
| Y         | +2,099   | 0,89   |
| YI        | +1,945   | 1,03   |

Данные табл.3 представляют некоторый дополнительный интерес в связи с дискуссией<sup>20,21</sup> о соотношениях между величинами  $\rho$  и  $\tau$ . Они показывают, что представление<sup>20</sup> о симбатности этих величин не является достаточно общим.

Количественное разделение индукционного, мезомерного эффектов и эффекта прямого полярного сопряжения. В отсутствие стерических воздействий влияние заместителей R на положение равновесия реакций (I) можно представить в виде суммы их индукционного (J), мезомерного (M) эффектов и эффекта прямого полярного сопряжения (C)

$$\Delta\Delta G = -2.303 RT \lg \frac{K}{K^0} = J + M + C \quad (4)$$

Схемы количественной оценки роли каждого из этих эффектов хорошо известны<sup>22</sup>. В настоящей работе использована процедура, складывающаяся из следующих основных этапов:

I. Разделение  $\sigma$ - и  $\pi$ -эффектов заместителей на индукционную  $\mathcal{I}$  и конъюгативную ( $M+C$ ) составляющие по уравнению

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_c^+ \sigma_c^+ \quad (5)$$

где  $\sigma_c^+ = \sigma^+ - \sigma_1$  и значения  $\sigma_1$  выбраны по Тафту<sup>23</sup>. Величины коэффициентов  $\rho_1$  и  $\rho_c^+$ , найденные по методу наименьших квадратов, и параметры множественной корреляции  $R$  сведены в табл.4. В табл.5 даны рассчитанные величины индукционных составляющих свободной энергии:  $\Delta \Delta G_1 = -2,303RT \rho_1 \sigma_1$  в реакционных сериях I-UI.

Т а б л и ц а 4

Корреляционные параметры уравнения (5)

| Реакционная серия | $\rho_c^+$ | $\rho_1$ | $R$   | $\rho K^0$<br>вычислено | $\rho K^0$<br>найдено |
|-------------------|------------|----------|-------|-------------------------|-----------------------|
| I                 | 1,918      | 2,827    | 0,982 | 10,55                   | 10,45                 |
| II                | 1,896      | 2,731    | 0,980 | 9,95                    | 9,87                  |
| III               | 1,833      | 2,903    | 0,972 | 9,51                    | 9,42                  |
| IУ                | 1,934      | 2,480    | 0,972 | 8,67                    | 8,62                  |
| У                 | 1,906      | 2,281    | 0,980 | 8,30                    | 8,30                  |
| UI                | 1,809      | 2,390    | 0,950 | 7,92                    | 7,88                  |

2. Отделение составляющей прямого полярного сопряжения ( $C$ ) по уравнению

$$\Delta \Delta G_c = -2,303RT (\lg \frac{K}{K^0} - \rho^0 \sigma^0) \quad (6)$$

3. Определение составляющей мезомерного эффекта заместителей ( $M$ ):

$$\Delta \Delta G_M = \Delta \Delta G - \Delta \Delta G_c - \Delta \Delta G_1 \quad (7)$$

- 120 -

**Таблица 5** - Разделение суммарного эффекта заместителей на индукционную (J), мезомерную (M) составляющие свободной энергии и составляющую прямого полярного сопряжения (C).  
Даны значения в ккал/моль (положительный знак при  $\Delta G$  означает повышенную стабилизацию заместителем сопряжённой кислоты, а отрицательный - основания)

| Реакц. серия | Эффект | H | n-ON   | n-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-CH <sub>3</sub> | m-ON   | n-F    | n-Cl   | n-Br   | n-I    | m-Cl   | m-Br   | m-NO <sub>2</sub> | n-NO <sub>2</sub> |
|--------------|--------|---|--------|----------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------|-------------------|
| I            | J      | 0 | -0,964 | -0,964                           | 0,192             | -0,964 | -2,005 | -1,813 | -1,735 | -1,504 | -1,813 | -1,735 | -2,429            | -2,429            |
|              | M      | 0 | 1,288  | 1,372                            | 0,408             | -0,001 | 1,244  | 0,791  | 0,770  | 0,586  | 0,360  | 0,240  | -0,078            | -0,446            |
|              | C      | 0 | 1,773  | 1,323                            | 0,273             | 0,341  | 0,300  | 0,150  | 0,014  | 0,095  | -0,177 | -0,136 | -0,027            | 0,027             |
| II           | J      | 0 | -0,932 | -0,932                           | 0,187             | -0,932 | -1,936 | -1,751 | -1,676 | -1,453 | -1,751 | -1,676 | -0,859            | -0,859            |
|              | M      | 0 | 1,197  | 1,426                            | 0,445             | 0,154  | 1,354  | 0,673  | 0,629  | 0,609  | 0,111  | 0,088  | 0,280             | -0,435            |
|              | C      | 0 | 1,786  | 1,200                            | 0,218             | 0,177  | 0,150  | 0,245  | 0,136  | 0,054  | 0,068  | 0,014  | -0,382            | 0,027             |
| III          | J      | 0 | -0,990 | -0,990                           | 0,198             | -0,990 | -2,058 | -1,860 | -1,781 | -1,544 | -1,860 |        | -2,495            | -2,495            |
|              | M      | 0 | 1,208  | 1,470                            | 0,433             | -0,030 | 1,338  | 0,995  | 0,804  | 0,678  | -0,139 |        | -0,073            | -0,219            |
|              | C      | 0 | 1,718  | 1,105                            | 0,218             | 0,355  | 0,136  | -0,095 | -0,054 | -0,027 | 0,314  |        | -0,027            | -0,191            |
| IV           | J      | 0 | -0,846 | -0,846                           | 0,169             | -0,846 | -1,760 | -1,590 | -1,522 | -1,319 | -1,590 | -1,522 | -2,131            | -2,131            |
|              | M      | 0 | 1,124  | 1,012                            | 0,359             | 0,287  | 1,447  | 0,826  | 0,777  | 0,604  | 0,307  | 0,173  | -0,091            | -0,285            |
|              | C      | 0 | 1,963  | 1,705                            | 0,327             | 0,055  | 0,109  | 0,123  | 0,014  | 0,082  | -0,123 | -0,068 | -0,014            | 0,136             |
| V            | J      | 0 | -0,777 | -0,777                           | 0,155             |        |        | -1,462 |        | -1,213 |        | -1,399 | -1,960            | -1,960            |
|              | M      | 0 | 1,051  | 1,096                            | 0,227             |        |        | 1,008  |        | 0,636  |        | 0,349  | -0,090            | -0,634            |
|              | C      | 0 | 1,991  | 1,582                            | 0,450             |        |        | -0,068 |        | 0,041  |        | -0,245 | -0,014            | 0,218             |
| VI           | J      | 0 | -0,816 | -0,816                           | 0,164             | -0,816 | -1,695 | -1,532 | -1,466 | -1,272 | -1,532 | -1,466 | -2,054            | -2,054            |
|              | M      | 0 | 0,993  | 0,918                            | 0,286             | 0,171  | 1,591  | 0,861  | 0,768  | 0,668  | 0,596  | 0,466  | -0,098            | -0,244            |
|              | C      | 0 | 1,859  | 1,623                            | 0,355             | 0,150  | -0,136 | 0,027  | -0,027 | -0,027 | -0,423 | -0,368 | 0,000             | -0,150            |

Численные результаты расчётов сведены в табл.5. Данные табл.5 показывают, что все заместители R, влияние которых на положение равновесия реакции (I) изучалось в настоящей работе, можно условно разделить на три группы. К первой относятся типичные электронодоноры:  $p$ -ОН,  $p$ -ОСН<sub>3</sub>,  $p$ -СН<sub>3</sub>. Влияние этих заместителей обусловлено, главным образом, проявлением их +С-эффекта. При этом в соответствии с развитой выше аргументацией относительная роль +С-эффекта указанных заместителей больше в реакционных сериях IV-VI по сравнению с I-III.

Во вторую группу можно выделить  $p$ -галогенозаместители, которые оказывают преимущественно индукционное влияние на положение равновесия реакции (I), однако, существенную роль играет также их +М-эффект.

м-Заместители в альдегидном ядре и  $p$ -NO<sub>2</sub> вносят свой вклад в свободную энергию реакции почти полностью за счёт индукционных составляющих.

Указанная картина является общей для всех изученных реакционных серий I-VI, а некоторые отступления от неё, например, вариации в знаках при величинах С-эффектов у м-заместителей характеризуют скорее степень точности, достигаемой при описанном приёме разделения составляющих суммарного эффекта заместителя.

В последующих сообщениях будут изложены результаты исследования других реакционных серий азометинов и их аналогов с иными варьируемыми структурными признаками.

## Л и т е р а т у р а

1. В.И.Минкин, Е.А.Медянцева, А.М.Симонов, ДАН СССР, 149, 1347 (1963)
2. V.I.Minkin, Yu.A.Zhdanov, E.A.Medyantzeva, Tetrahedron, 1967 in press.
3. В.И.Минкин, ИФХ, 41, 551 (1967)
4. В.И.Минкин, Е.А.Медянцева, Ю.А.Остроумов, ЖОХ, 34, 1512 (1964)
5. В.И.Минкин, Е.А.Медянцева, Л.П.Олехнович, ЖОХ, 35, 1956, 1962 (1965)



6. J.A.Ricketts, C.S.Cho, J.Org.Chem., 26, 2125, (1961)
7. R.L.Reeves, W.F.Smith, J.Am.Chem.Soc., 85, 724, (1963)
8. R.L.Reeves, J.Am.Chem.Soc., 84, 3332, (1962)
9. E.H.Cordes, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 84, 832, (1962)
10. T.J.Lane, A.J.Kandathil, J.Am.Chem.Soc., 83, 3782, (1961)
11. K.K.Chatterjee, N.Farrier, B.E.Douglas, J.Am.Chem.Soc.,  
85, 2919, (1963)
12. А.С.Кудрявцев, И.А.Савич, В.И.Спицын, Вестн.МГУ, 1965,  
№2, 47
13. C.D.Wagner, E.D.Peters, J.Am.Chem.Soc., 69, 2914, (1947)
14. D.G.Anderson, G.Wettermark, J.Am.Chem.Soc., 87, 1433,  
(1965)
15. J.S.Fritz, Analyt.Chem., 25, 407, (1953)
16. А.П.Крешков, Л.Н.Быкова, Н.А.Казарян, Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах, Изд.МХТИ, Москва, 1965, стр.36
17. S.K.Freeman, Analyt.Chem., 25, 1750, (1953)
18. J.F.Coetzee, G.R.Padmanabhan, J.Am.Chem.Soc., 87, 5005,  
(1965)
19. I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, J.Am.Chem.Soc., 87, 4428,  
(1965)
20. R.O.C.Norman, G.K.Radda, Tetr.Letters, 1962, 125
21. R.W.Bott, C.Eaborn, J.Chem.Soc., 1963, 2139
22. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, разд.Ш, Изд.РГУ, Ростов-на-Дону, 1966
23. R.W.Taft, co.; J.Am.Chem.Soc., 85, 709, 3146, (1963).

Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. I. The Influence of Aldehydic Substituents on the Basicity of Aromatic Azomethines

V.I. Minkin, V.A. Bren

Chemistry Department, Rostov-on-Don State University, Rostov-on-Don

Received March 1, 1967.

S u m m a r y

The ionization constants of 6 reaction series of aromatic azomethines with fixed substituent R' in amine and varied substituents R in aldehydic nucleus have been determined in acetonitrile at  $25 \pm 0.1^\circ$ .

The values of ionization constants are correlated by electrophylic substituent constants  $\sigma^+$  by Hammett equation and more strictly by Yukawa-Tsuno type equation. The values of parameters  $r$  in last equation are increased with increase of electron-attractive properties of substituents R'. This phenomenon was explained by electronic structure peculiarities of aromatic azomethines<sup>1-3</sup>.

The Taft-Lewis method is used for quantitative separation of I, M and C-effects of aldehydic substituents on reaction ionisation free energy. The influence of electron released p-substituents is caused mainly by their +C-effect. The p-halogens showed preferencely their +M-effect, and m-substituents and p-nitro group revealed almost exclusively only I-effect.

The values of ionization constants of 73 azomethines, correlation parameters and components of free energy changes are tabulated.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ ФЕНОЛА, м.-и п.-НИТРО- ФЕНОЛОВ И БЕНЗАМИДА МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Т.К. Родима, Д.Л. Халдна

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 6 декабря 1966 г.

В ряде работ <sup>1,10</sup> измерены коэффициенты распределения органических оснований с  $pK_a \gg -1$  между водными растворами минеральных кислот и несмешивающимися с ними органическими растворителями. Полученные данные использовались без особых осложнений для вычисления соответствующих констант основности. Е.М. Арнетт <sup>1,2</sup> предложил использовать эту методику также для измерения основности слабых оснований с  $pK_a \leq -1$ . Однако при расширении круга слабых оснований (гамметовские индикаторы с  $pK_a \leq -3$ , ацетон и диэтиловый эфир <sup>11</sup>) наблюдались некоторые факты, которые могли быть объяснены только образованием и дегидратацией комплексов типа  $S...H^+nH_2O$  <sup>12,13</sup> в системе минеральная кислота – несмешивающийся с ней органический растворитель.

С целью получения дополнительных данных о поведении слабых оснований в системе минеральная кислота – органический растворитель, в настоящей работе определялись коэффициенты распределения некоторых соединений (фенол, бензамид, м.- и п.-нитрофенолы) для которых константы комплексообразования ( $pK_{\text{с}}$ ) <sup>14,17</sup> были ранее определены кондуктометрическим методом.

## Экспериментальная часть

Растворы серной кислоты приготавливались весовым способом исходя из концентрированной серной кислоты марки "о.ч.", концентрация которой была установлена весовым титрованием по  $HgO$  <sup>18</sup>

В качестве органической фазы использовался н.-гептан. Продажный продукт (эталонный) очищался по методике, описанной в монографии <sup>19</sup>. Собиралась фракция с т.к. 98,20–98,34°C (760mm  $Hg$ ).

п.-Нитрофенол очищался многократной перекристаллизацией из смеси этанола с водой и имел т. пл.  $112,7-113,2^{\circ}\text{C}$ . м.-Нитрофенол и бензамид очищались трехкратной перекристаллизацией из воды и имели т. пл.  $95,0-95,3^{\circ}\text{C}$  и  $128,0-128,6^{\circ}\text{C}$  соответственно. Фенол очищался многократным вымораживанием. Полученный продукт имел т. пл.  $40,4-40,9^{\circ}\text{C}$ .

Распределение исследуемых веществ между двумя практически несмешивающимися фазами осуществлялось в термостатированной системе ( $20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ) состоящей из ультратермостата и прибора изображенного на рис. I.

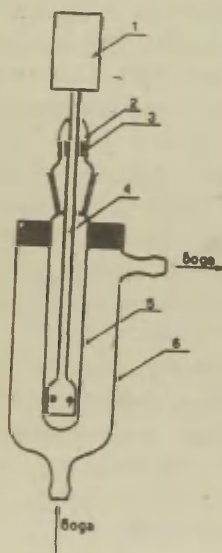


Рис. I Прибор для равновесного распределения органических оснований между водными растворами минеральной кислоты и инертным органическим растворителем.

- I - вибратор (50 Hz)
- 2 - резиновая мембрана
- 3 - тefлоновая муфта
- 4 - мешалка
- 5 - пробирка распределения
- 6 - термостатированный стакан

Для каждого исследованного соединения определялось время, необходимое для достижения ~~от~~ равновесного распределения между фазами (30 - 70 мин.). После установления равновесного распределения рассматриваемого основания все системы центрифугировались на центрифуге ЦЛН-2 в течение 10 мин.

Равновесные концентрации исследуемого основания определялись спектрофотометрическим методом в водной или в органической фазах.

Коэффициенты распределения исследованных оснований определялись двумя методами:

- А. Коэффициент распределения ( $D$ ) определялся по измерениям концентрации исследуемого основания только в водной фазе<sup>11</sup>:

II:

$$D = \frac{[S]_{\text{орг.}}}{[\text{все формы } S]_{\text{вод}}} = \frac{D_0 - D_p}{D_p} \cdot \frac{V_{\text{вод.}}}{V_{\text{орг.}}}, \quad (I)$$

где  $D_0$  и  $D_p$  — оптические плотности водной фазы (при  $l = \text{const.}$  и  $\lambda = \text{const.}$ ) соответственно до и после равновесного распределения исследуемого основания между двумя фазами,  $V_{\text{вод.}}$  и  $V_{\text{орг.}}$  — объемы водной и органической фазы.

- Б. В случае  $D \ll 1$  исследуемое основание вводилось вместе с водной фазой, как и при методе А. Его концентрация в этой фазе ( $C_{\text{вод.}}$ ) была задана так, что в ходе эксперимента ее относительное изменение не превышало 2–3%, т.е. практически  $C_{\text{вод.}} = \text{пост.}$  несмотря на переход небольшого количества исследуемого компонента в органическую фазу (или из органической фазы в водную фазу). Поэтому спектрофотометрически определялась равновесная концентрация исследуемого основания в органической фазе ( $C_{\text{орг.}}$ ). Коэффициент распределения ( $D$ ) вычислялся по уравнению

$$D = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{вод.}}}. \quad (2)$$

Равновесное распределение органического основания проводилось параллельно как и с чистым н.-гептаном так и раствором исследуемого основания в н.-гептане, где его концентрация была больше концентрации, устанавливаемой после достижения равновесного распределения. Полученные значения практически совпадались (расхождения до  $\pm 3\%$ ).



Таблица I.

Коэффициенты распределения (D) некоторых органических оснований между растворами серной кислоты и н-гептаном при 20°C

| % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | D                       | % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | D                       |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Фенол                            |                         | п.-Нитрофенол                    |                         |
| 0,00*                            | 0,81 · 10 <sup>-1</sup> | 0,00*                            | 0,68 · 10 <sup>-2</sup> |
| 3,04*                            | 1,02 · 10 <sup>-1</sup> | 5,18*                            | 0,74 · 10 <sup>-2</sup> |
| 9,08*                            | 1,14 · 10 <sup>-1</sup> | 9,98*                            | 0,71 · 10 <sup>-2</sup> |
| 14,81*                           | 1,57 · 10 <sup>-1</sup> | 18,14*                           | 0,99 · 10 <sup>-2</sup> |
| 21,14*                           | 2,22 · 10 <sup>-1</sup> | 27,27*                           | 1,30 · 10 <sup>-2</sup> |
| 29,26*                           | 3,05 · 10 <sup>-1</sup> | 36,03*                           | 1,35 · 10 <sup>-2</sup> |
| 37,93*                           | 4,52 · 10 <sup>-1</sup> | 38,81                            | 1,32 · 10 <sup>-2</sup> |
| 43,18*                           | 5,62 · 10 <sup>-1</sup> | 43,71                            | 1,22 · 10 <sup>-2</sup> |
| 52,5*                            | 6,69 · 10 <sup>-1</sup> | 54,6                             | 1,03 · 10 <sup>-2</sup> |
| 61,2                             | 7,20 · 10 <sup>-1</sup> | 63,6                             | 0,85 · 10 <sup>-2</sup> |
| 66,8                             | 6,05 · 10 <sup>-1</sup> | 68,8                             | 0,68 · 10 <sup>-2</sup> |
| 70,5                             | 4,34 · 10 <sup>-1</sup> | 72,0                             | 0,57 · 10 <sup>-2</sup> |
| 75,8                             | 3,52 · 10 <sup>-1</sup> | 75,3                             | 0,41 · 10 <sup>-2</sup> |
|                                  |                         | 81,6                             | 0,20 · 10 <sup>-2</sup> |
| м.-Нитрофенол                    |                         | Бензамид                         |                         |
| 0,00*                            | 1,90 · 10 <sup>-2</sup> | 0,00*                            | 2,08 · 10 <sup>-3</sup> |
| 6,07*                            | 2,01 · 10 <sup>-2</sup> | 5,14*                            | 1,85 · 10 <sup>-3</sup> |
| 11,29*                           | 2,30 · 10 <sup>-2</sup> | 11,11*                           | 1,82 · 10 <sup>-3</sup> |
| 18,37*                           | 2,69 · 10 <sup>-2</sup> | 20,87*                           | 2,42 · 10 <sup>-3</sup> |
| 22,62*                           | 3,06 · 10 <sup>-2</sup> | 21,28*                           | 2,44 · 10 <sup>-3</sup> |
| 31,77*                           | 3,28 · 10 <sup>-2</sup> | 23,74*                           | 2,64 · 10 <sup>-3</sup> |
| 38,68*                           | 3,36 · 10 <sup>-2</sup> | 26,98                            | 2,92 · 10 <sup>-3</sup> |
| 46,15*                           | 3,35 · 10 <sup>-2</sup> | 28,88                            | 2,70 · 10 <sup>-3</sup> |
| 49,92                            | 3,08 · 10 <sup>-2</sup> | 30,01                            | 2,36 · 10 <sup>-3</sup> |
| 56,0                             | 2,69 · 10 <sup>-2</sup> | 32,18                            | 2,30 · 10 <sup>-3</sup> |
| 63,0                             | 2,42 · 10 <sup>-2</sup> | 34,11                            | 2,00 · 10 <sup>-3</sup> |
| 66,0                             | 2,16 · 10 <sup>-2</sup> | 36,04                            | 2,02 · 10 <sup>-3</sup> |
| 69,9                             | 1,83 · 10 <sup>-2</sup> | 36,34                            | 1,92 · 10 <sup>-3</sup> |
| 70,5                             | 1,82 · 10 <sup>-2</sup> | 41,40                            | 0,80 · 10 <sup>-3</sup> |
| 71,9                             | 1,59 · 10 <sup>-2</sup> | 50,26                            | 0,49 · 10 <sup>-3</sup> |
| 72,7                             | 1,64 · 10 <sup>-2</sup> |                                  |                         |
| 74,9                             | 1,28 · 10 <sup>-2</sup> |                                  |                         |
| 76,0                             | 1,20 · 10 <sup>-2</sup> |                                  |                         |



\* Значение  $D$  при этих концентрациях не вводилось в электронно-вычислительную машину для вычисления  $K_a$ .

По методу А определялся коэффициент распределения для фенола. При этом  $\frac{V_{\text{вод.}}}{V_{\text{орг.}}} = \frac{I}{2}$  и концентрация фенола в водной фазе была в пределах  $0,3 \cdot 10^{-3} \div 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Для остальных исследуемых оснований коэффициенты распределения определялись по методу Б.

Полученные численные значения коэффициента распределения в зависимости от концентрации серной кислоты приведены в таблице I.

### Обсуждение результатов

Если реакция протонизации основания  $S$  описывается константой равновесия (основности)<sup>1,20,21</sup>

$$K_{a_s} = \frac{[S] \cdot h_a}{[SH^+]} \quad (3)$$

где  $h_a$  кислотность по Гаммету, то между  $D$  (1,2) и  $K_{a_s}$  (3) должна существовать зависимость<sup>2</sup>

$$D = K'_D - D \cdot h_a \cdot \frac{1}{K_{a_s}} \quad (4)$$

где  $K'_D = \frac{[S]_{\text{орг.}}}{[S]_{\text{вод.}}}$

Предполагая, что численное значение  $K'_D$  не зависит от концентрации кислоты в водной фазе, можно вычислить значение  $K_{a_s}$  из уравнения (4). Результаты соответствующего расчета приведены в таблице 2. Вычисления выполнялись методом наименьших квадратов на электронно-вычислительной машине "Урал-4". Использование уравнения (4) для вычисления  $K_{a_s}$  позволяет одновременно оценить насколько предположение  $S = \text{пост.}$  соответствует действительности (см. табл. 2).

Таблица 2.

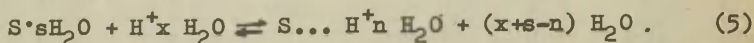
Значения  $pK$  некоторых органических оснований

| Основание,<br>полученное по (5)<br>значение $K_D \pm \delta K_D \cdot t^{(n-1)}_{5\%}$<br>и наклон $w$ по (12)   | Значения<br>$pK_a \pm \delta pK_a \cdot t^{(n-1)}_{5\%}$<br>полученные мето-<br>дом распределения | Значение $pK_a$ в литературе   |
|--|---|--|
| 1  | 2   | 3  |
| Фенол<br>$K_D' = 0,635 \pm 0,312$<br>$w = 0,81$  | - 6,47 $\pm 0,92$<br><br>- 6,74 <sup>4,5</sup>  | - 0,56 Кондуктометрическим методом <sup>17</sup><br>- 0,59 индикаторном методом <sup>22</sup><br>- 7,04 спектрофотометрическим методом <sup>4,5</sup>  |
| Бензамид<br>$K_D' = 0,327 \cdot 10^{-2} \pm$<br>$0,074 \cdot 10^{-2}$<br>(по $H_o$ шкале)<br><br>$K_D' = 0,388 \cdot 10^{-2} \pm 0,18 \cdot 10^{-2}$<br>$w = 1,11$<br>(по $H_A$ шкале) | -2,19 $\pm 0,33$<br>(по $H_o$ шкале)<br><br>-1,71 $\pm 0,39$<br>(по $H_A$ шкале)                  | - 0,4 $\pm 0,3$ кондуктометрическим методом <sup>17</sup><br>*- 2,10 $\pm$ -2,20 (по $H_o$ шкале) <sup>23</sup> ;<br>- 2,16 (по $H_o$ шкале) <sup>24</sup> или<br>- 1,74 (по $H_A$ шкале) <sup>24,25</sup> ;<br>- 1,85 $\pm$ -2,01 (по $H_o$ шкале) <sup>26</sup> или<br>- 1,68 (по $H_A$ шкале) <sup>25,26</sup> ;<br>- 1,6 (по $H_o$ шкале) <sup>27</sup> ;<br>* Все перечисленные значения $pK_a$ бензамида<br>получены спектрофотометрическим методом. |

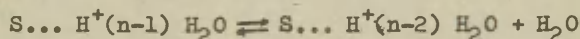
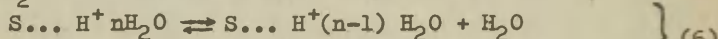
Продолжение табл. 2

| I   | 2                   | 3  |
|---|---------------------|--|
| м.-Нитрофенол<br>$K_D' = 0,234 \cdot 10^{-1} \pm 0,038 \cdot 10^{-1}$<br>$w = 0,68$     | $- 6,55 \pm 0,29$   | $- 0,2 \pm 0,2$ кондуктометрическим методом <sup>16</sup>  |
| п.-Нитрофенол<br>$K_D' = 0,96 \cdot 10^{-2} \pm 0,25 \cdot 10^{-2}$<br>$w = 0,68$       | $- 6,49 \pm 0,35$   | $- 0,4 \pm 0,2$ Кондуктометрическим методом <sup>16</sup><br>$- 9,06$ спектрофотометрическим методом <sup>28</sup>   |
| Ацетон<br>$K_D' = 0,157 \pm 0,023$<br>$w_{\text{н.к.}} \cdot t^{(n-2)} = 1,01 \pm 0,66$ | $- 3,03 \pm 0,15^9$ | $- 0,2 \pm - 1,5$ по УФ спектрам <sup>29</sup><br>$- 0,3 \pm - 1,3$ из кинетики галогенирования <sup>29,30</sup><br>$- 0,3I + 0,05$ кондуктометрическим методом<br>(сист. $H_2SO_4 - H_2O$ 15°C) <sup>15</sup><br>$- 0,43$ по переносу ионов <sup>14</sup><br>$- 1,58$ по УФ спектрам <sup>31</sup><br>$< - 2$ электрокапиллярным методом и по<br>влиянию на кислотность системы<br>нсн-нитрометан <sup>32,33</sup><br>$- 4$ по сдвигу OD частоты <sup>34</sup><br>$- 7,2$ по УФ спектрам, методом ЯМР и мето-<br>дом комбинационного рассеивания <sup>35,36</sup> |

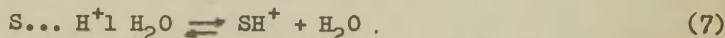
Тем не менее этот расчет базируется на допущении о применимости уравнения (3) к данному основанию, против чего можно высказать серьезные возражения<sup>13</sup>. Использование уравнений (3) и (4) в данном случае еще более необосновано, имея в виду, что протонизация фенола, м.- и п.-нитрофенолов и бензамида в водных растворах сильных кислот протекает, новидимому по следующей схеме<sup>12,14,17</sup>:



В более крепких растворах кислот ( $H_0 < -2$ ) комплексы типа  $S \dots H^+n H_2O$  параллельно с уменьшением активности воды ( $a_{H_2O}$ ) постепенно дегидратируются до  $SH^+$ :

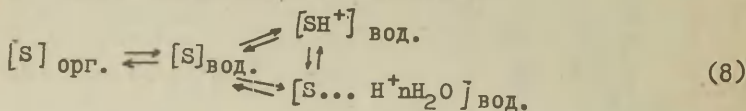


.....



Смещение равновесий (5) и (6) вправо вызывает в спектрах поглощения только сдвиги максимума полосы поглощения и поэтому комплексы  $S \dots H^+n H_2O - S \dots H^+1 H_2O$  квалифицируются в абсорбционной спектроскопии как "S- форма" основания. Значения  $pK_a$ , полученные спектрофотометрическим методом, указывают, повидимо лишь на область концентрации серной кислоты, где равновесие (7) сдвигается вправо.

В результате существования равновесий:



экспериментально измеряемый коэффициент распределения (D) дается уравнением

$$D = \frac{[S]_{орг.}}{[S]_{вод.} + [S \dots H^+n H_2O]_{вод.} + [SH^+]_{вод.}}, \quad (9)$$

что может быть переписано в виде

$$D = \frac{K_{\text{расп.}} \cdot \frac{f_{\text{S, вод.}}}{f_{\text{S, орг.}}}}{1 + \frac{[S \dots H^+ nH_2O]_{\text{вод.}}}{[S]_{\text{вод.}}} + \frac{[SH^+]_{\text{вод.}}}{[S]_{\text{вод.}}}}, \quad (10)$$

$$\text{где } K_{\text{расп.}} = \frac{a_{\text{S, орг.}}}{a_{\text{S, вод.}}} = \text{const.} \quad (11)$$

В случае исследованных нами оснований знаменатель в уравнении (10) начинает быстро расти, как только концентрация серной кислоты в водной фазе превышает 10-14%<sup>14-17</sup>. Следовательно можно было бы ожидать, что в этих условиях значения D начинают резко уменьшаться. Но этого не наблюдается (см. табл. I). Если схема (8) соответствует действительности, то следует допустить, что рост знаменателя в (10) компенсируется соответствующим ростом числителя. При увеличении концентрации серной кислоты в водной фазе в числителе уравнения (10) новому будет расти коэффициент активности  $f_{\text{S, вод.}}$  т.е. происходит "высаливание" компонента S в органическую фазу. Однако, не исключено, что схема (8) дает неполную картину о существующих равновесиях. Так, если между комплексом  $S \dots H^+ nH_2O$  и  $S_{\text{орг.}}$  (8) существует непосредственное равновесие<sup>37</sup>, то уравнения (9) и (10) значительно усложняются.

Полученные значения коэффициентов распределения для м.- и п.-нитрофенолов (см. табл. I) и ацетона<sup>11</sup> показывают, что в более крепких растворах серной кислоты растворимость этих оснований в водной фазе увеличивается, несмотря на факт, в этих средах упомянутые основания по данным спектрофотометрии еще не протонируются. Это можно объяснить тем, что растворимость комплексов типа  $S \dots H^+ nH_2O$  в водной фазе увеличивается по мере уменьшения числа молекул воды n в этих комплексах<sup>13</sup>.

В случае фенола и бензамида полученные значения  $pK_a$  практически совпадают со значениями, полученными спектрофото-

метрическим методом и тогда в соотношении

$$\lg \frac{D}{K_D - D} = \omega H_0 - pK_{a_s}, \quad (12)$$

полученном из (4) <sup>2</sup>,  $\omega = I$  как и следовало бы ожидать. Однако это не может быть рассмотрено как однозначное доказательство, что протонизация фенола и бензамида не описывается уравнениями (5), (6) и (7). Для п.-нитрофенола (а также ацетона) значения  $pK_a$  полученные спектрофотометрическим методом ( $pK_{a_{в,сп.}}$ ) и методом распределения ( $pK_{a_{в,расп.}}$ ) явно не совпадают. При этом  $pK_{a_{в,расп.}} > pK_{a_{в,сп.}}$ , что объясняется образованием в водной фазе комплексов  $S...H^+nH_2O$  <sup>11</sup>.

На рис. 2 и 3 показана зависимость логарифма коэффициента активности ( $\lg f_s$ ) для исследованных оснований, ацетона и диэтилового эфира от концентраций серной кислоты. Значения  $f_s$  вычислены по уравнению

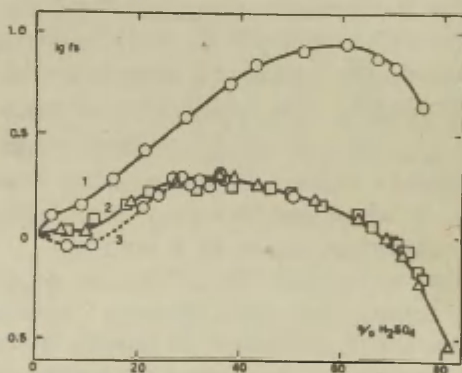


Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности исследуемых оснований от состава системы вода-серная кислота. 1-фенол; 2- м.-нитрофенол ( $\square-\square-\square$ ) и п.-нитрофенол( $\triangle-\triangle-\triangle$ ); 3- бензамид ( $-o-o-o-$ )



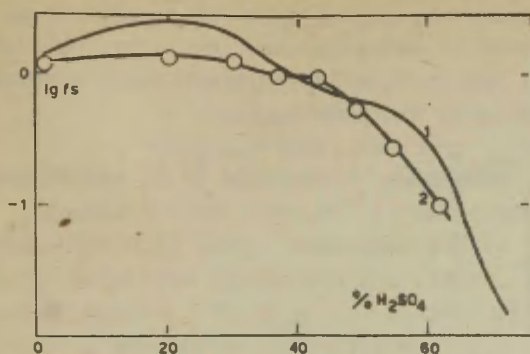


Рис. 3.

Зависимость коэффициентов в активности от состава системы вода-серная кислота для 1 - диэтилового эфира и 2-ацетона

$$f_s = \frac{D}{D_0} \left( 1 + \frac{h}{K_{a_s}} \right)^{10}, \quad (13)$$

где  $D_0$  и  $D$  коэффициенты распределения исследуемых оснований в воде и в растворе серной кислоты соответственно,  $h$  - кислотность ( $h_0$  или  $h_A$ ) и  $K_{a_s}$  - константа основности по Гаммету.

Для всех изученных оснований кроме бензамида при всех взятых концентрациях серной кислоты

$$\frac{h}{K_{a_s}} = \frac{[SH^+]}{[S \cdot sH_2O] + \sum_n [S \dots H^+ nH_2O]} \ll 1.$$

Поэтому при вычислении  $f_s$  по уравнению (13) величина  $\frac{h}{K_{a_s}}$  учитывалась только в случае бензамида, принимая  $h = h_A^{38}$  и  $pK_{a_s} = -1,7^{25}$ .

## В В О Д Ы

1. Измерены коэффициенты распределения ( $D$ ) фенола, м.- и п.-нитрофенола и бензамида между н.-гептаном и водными растворами серной кислоты при 20°C.

2. Образование комплекса  $S... H^+nH_2O$  не отражается на значениях коэффициента распределения, что может быть объяснено эффектом "высаливания" рассматриваемого основания в органическую фазу или равновесием
 
$$(S... H^+nH_2O)_{\text{вод.}} \rightleftharpoons (S... H^+n'H_2O)_{\text{орг.}}$$
3. Существенное уменьшение значений  $D$  (I,2) иногда отражает сдвиг равновесия (7) вправо (фенол, бензамид), но параллельно с этим наблюдаются случаи (м.- и п.-нитрофенолы, ацетон), когда это происходит в области частичной дегидратации комплексов  $S... H^+nH_2O$  согласно уравнению (6).
4. Вычислены значения коэффициентов активности  $f_a$  изученных оснований, ацетона и диэтилового эфира в водных растворах серной кислоты.

## Л и т е р а т у р а

1. E.M. Arnett, Progress in physical organic chemistry, Ed. board, J. Wiley and Sons, New-York, London, Sydney, 1964.
2. E.M. Arnett, Ching Yong Wu, J.N. Anderson, R.D. Bushick, J. Am. Chem. Soc., 84, 1674 (1962).
3. E.M. Arnett, C.Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 82, 4999(1960).
4. E.M. Arnett, C.Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 82, 5660,(1960).
5. E.M. Arnett, C.Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 84, 1680(1962).
6. E.M. Arnett, C.Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 84, 1684(1962).
7. E.M. Arnett, J.N. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 85, 1542 (1963).
8. O. Golumbio, M. Orhin, S.Weller, J. Am. Chem. Soc., 71, 2624 (1949).
9. O. Golumbio, M. Orhin, J. Am. Chem. Soc., 72, 4145(1950).
10. М.И. Винник, Н.Б. Либрович, ДАН СССР, 166, 647 (1966).
11. Д.Л. Халдна, Х.Э. Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета 3, № I, 143 (1966).
12. Д.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госун-та I, № I, 184 (1964).
13. Д.Л. Халдна, Т.К. Родима, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госун-та 3, № 2, 169 (1966).
14. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, Р.К. Прсс, Реакционная способность органических соединений, 2, № I, 186 (1965).
15. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, 3, № 2, 187 (1966).
16. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная опосообнооть органических соединений, 3, № 4, 110 (1966).
17. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, 3, № 4, 91 (1966).
18. А.К. Бабко, И.В. Пятницкий, Количественный анализ, Изд. хим. лит. Москва, 1956, стр.491.

19. А. Вайсберг, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органи-  
ческие растворители, Изд. Иностр. лит.  
Москва, 1958, стр.279.
20. N.C. Deno, Survey of Progress in Chemistry, 2, 155(1964).
21. Д.Л. Халдна, Реакционная способность органических  
соединений, Изд. Тартуского госун-та 2,  
№ 5, 381 (1965).
22. C.F. Wells, Trans. Faraday Soc. (*6 печат.*)
23. R.B. Moodie, P.D. Wale, T.J. Whaite, J. Chem. Soc.,  
1963, 4273.
24. J.T. Edward, H.S. Chang, K. Yates, R. Stewart, Can.  
J. Chem., 38, 1518 (1960).
25. K. Yates, J.B. Stevens, Can. J. Chem., 43, 529 (1965).
26. J.T. Edward, S.C.R. Meacock, J. Chem. Soc., 1957, 2000.
27. N.C. Deno, T. Edwards, C. Perizzolo, J. Am. Chem. Soc.,  
79, 2108 (1957).
28. V. Gold, D.P.N. Sachell, J. Chem. Soc., 1955, 3609;
29. Д.Л. Халдна, Ученые записки Тартуского госун-та,  
Тарту, 95, 66 (1960).
30. Д.Л. Халдна, Исследование основности ацетона. Канд. дисс.,  
Тартуский гос. университет, 1962.
31. S. Nagakura, A. Minegishi, K. Stanfield, J. Am. Chem.  
Soc., 79, 1033 (1957).
32. Л.И. Антонов, М.Г. Смирнова, Ж. физ. химии, 29, 850(1957).
33. Д.Л. Халдна, Ученые записки Тартуского гос.ун-та,  
Тарту, 95, 84 (1960).
34. W. Gordy, S. Stanford, J. Chem. Phys., 8, 175 (1940).
35. H.J. Campbell, J.T. Edward, Can. J. Chem., 58, 2109  
(1960).
36. N.C. Deno, M.J. Wisotsky, J. Am. Chem. Soc., 85, 1735  
(1963).
37. Д.А. Золотов, Усп. химии 32, 220 (1963).
38. Keith Yates, J.B. Stevens, A.R. Katritzky, Canad,  
J. Chem. 42, 1957 (1964).

A Study of Base Strengths of Phenol, m- and  
p-Nitrophenols and Benzamide by the Distribution  
Method

T. Rodima, Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received December 6, 1966

S u m m a r y

In a number of papers the distribution ratios of organic bases (with  $pK_a > 1$ ) between water-mineral acid mixtures and immiscible with them organic nonpolar solvents have been used for the calculation of the corresponding basicity constants ( $pK_a$ ).

For some weak organic bases (Hammett's indicators with  $pK_a \leq -3$ , acetone, diethyl ether) the distribution method has led to  $pK_a$  values which disagree with the corresponding spectrophotometric values. This disagreement has been explained by the formation of complexes between weak bases and hydrated protons ( $S... H^+nH_2O$ )<sup>12,13</sup>.

In this paper the distribution ratio (D) of phenol, benzamide, m- and p-nitrophenols have been determined between n-heptane and aq.  $H_2SO_4$  at  $20.0 \pm 0.1^\circ C$ .

The distribution ratio D has been calculated according to eq. (2) if  $D \ll 1$ , so that the base concentration in the acid phase ( $C_{BOA}$ ) could be taken for a constant. If that was not the case then eq. (1) has been used (see Table 1).

The distribution data have been used for the calculation of classical  $pK_a$  values according to eq. (4) by least squares (Table 2). This has been made under the assumption that the bases studied follow Brönsted protonation pattern eq. (3)



There exist some objections to eq.(3) in case of some weak bases. Thus it may be presumed that the protonation of phenol, benzamide, m- and p-nitrophenols proceeds according to eq.(5). At higher acid concentrations water molecules will be gradually withdrawn from the complexes  $S...H^+nH_2O$  according to the decrease of water activity in these media (eq.(6) and (7)). The shifts of equilibria (5) and (6) to the right will only cause a shift in UV absorption bands, and the complexes  $S...H^+nH_2O - S...H^+lH_2O$  are usually considered as the "S - form" (unprotonated form) of the base. Therefore the  $pK_a$  values obtained by the classical distribution method refer only to the acid concentration where the equilibrium (7) is shifted to the right.

If in the acid phase the complexes  $S...H^+nH_2O$  are formed (eq. 8), the distribution ratio D will be given by eq.(9) and (10). For the given bases the denominator in eq. (10) will quickly increase if the sulfuric acid concentration in the acid phase exceeds 10 - 14% by weight <sup>14 + 17</sup>. Respectively, we should expect a remarkable decrease in the corresponding D values, but that has not been the case (see Table 1). That can be explained by the assumption that the  $f_{S^{6+}}$  term in the numerator in eq. (10) will also increase with an increase in the acid concentration in the acid phase. As a matter of fact, it will be the well-known "salting-out" effect in the acid phase. The situation will be more complicated when there also exists a direct equilibrium between  $S...H^+nH_2O$  and  $S_{opr}$ . In more concentrated acid phases the D values will show a decrease, although the bases studied are unprotonated according to spectrophotometry. This indicates that the solubility of the complexes  $S...H^+nH_2O$  in the acid phase increases with a decrease in water activity and in the number of the water molecules n involved in these complexes.

The  $pK_a$  values for phenol and benzamide calculated according eq.(4) from the distribution data agree well with



the corresponding spectrophotometric values. Even more: as first approximation the value of the slope  $w$  in eq.(12) is for these bases the theoretical one (near unity). However it does not, probably mean that the behaviour of phenol and benzamide can not be described by eq.(5),(6) and (7)<sup>14+17</sup>. The slope  $w$  for m- and p-nitrophenols is far from unity and there exists a remarkable difference in the  $pK_a$  values of p-nitrophenol determined by spectrophotometry and the distribution method (see Table 2). These facts indicate that the nitrophenols probably do not follow the Brönsted protonation pattern (eq.3).

The relationship between the sulfuric acid concentration and the activity coefficients  $f_g$  (eq. 13) of the bases studied is presented in Figs. 2 and 3.

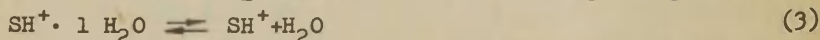
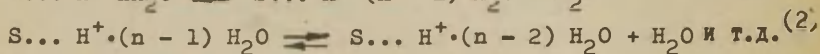
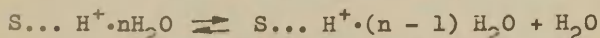
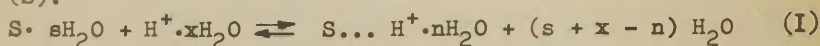
# ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ АЦЕТОНА И 2-БУТАНОНА В СИСТЕМЕ $D_2O - D_2SO_4$

Х.И.Куура, М.Лаанмаа, Л.Э.И.Эррелине  
О.Л.Халдна

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 21 декабря 1966 г.

В результате исследования состояния малых добавок карбонильных соединений в водных растворах сильных кислот выдвигалась следующая схема протонизации этих оснований (S): 1 - 3



Для проверки и уточнения этой схемы (1), (2) и (3) были сняты инфракрасные спектры ацетона и 2-бутанона в системе  $D_2O - D_2SO_4$ . Спектры получены на приборе ИКС-14 в термостатированных ( $20 \pm 1^\circ C$ ) кюветах с окошками из полированного германия. Толщины поглощающих слоев составляли от 18 до  $25 \mu$ . Концентрации ацетона (т. кип.  $56,2 \pm 56,3^\circ C$ ,  $d_{4}^{20} = 0,7909$ ) и 2-бутанона (т. кип.  $79,3^\circ C$ ,  $d_{4}^{20} = 0,8048$ ) были до 2,2 и 1,8м соответственно. Растворы кетонов в системе  $D_2O - D_2SO_4$  готовились непосредственно перед спектрофотометрированием. Методом газо-жидкостной хроматографии было установлено, что в условиях опыта ( $20^\circ C$ , до 20 мин.) вышеупомянутые растворы кетонов оказались весьма стабильными. Так в конце опыта продукты конденсации составили из взятого кетона в случае ацетона до 2% в 64%  $H_2SO_4$  и до 2,5% в 94%  $H_2SO_4$  соответственно; в случае 2-бутанона до 12% как в 64% так и в 94%  $H_2SO_4$ .

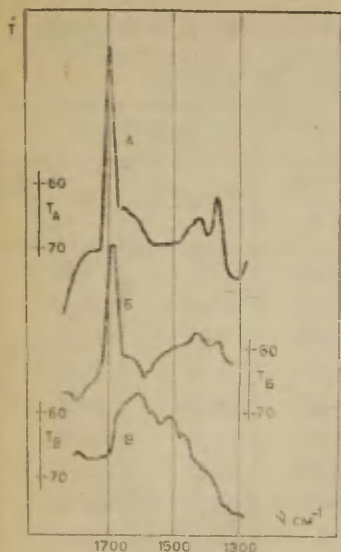


Рис. 1

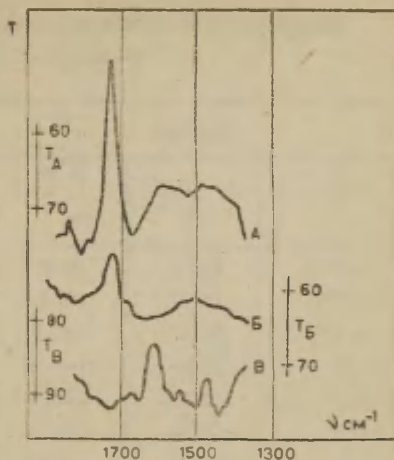


Рис. 2

Рис. 1 Инфракрасные спектры ацетона в системе  $D_2O - D_2SO_4$ : А - 0,071%  $D_2SO_4$ , Б - 33,5%  $D_2SO_4$ , В - 84,3%  $D_2SO_4$ .

Рис. 2 Инфракрасные спектры 2-бутанона в системе  $D_2O - D_2SO_4$ : А - 1,4%  $D_2SO_4$ , Б - 20,9%  $D_2SO_4$ , В - 88,9%  $D_2SO_4$ .

В спектрах растворов ацетона и 2-бутанона в  $D_2O$  имеются полосы поглощения  $1697-1698 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям  $C=O$ <sup>4,5</sup>. По сравнению с растворами ацетона и 2-бутанона в неполярных растворителях частоты этих полос  $\nu_s(C=O)$  в системе  $D_2O-D_2SO_4$  смещены в сторону меньших частот на  $15 \pm 120 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Причину такого явления можно уточнить путем рассмотрения зависимости  $\{\nu_s(C=O), \text{ пар } -\nu_s(C=O) \text{ раствор}\} / \nu_s(C=O) \text{ пар от } (n_D^2 - 1) / 2 n_D^2 + 1$ <sup>2-3</sup>.

Таблица I  
Инфракрасные спектры поглощения ацетона и 2-бутанона  
в системе  $D_2O - D_2SO_4$

| Ацетон      |                            |                              |                              | 2-Бутанон   |                            |
|-------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|----------------------------|
| % $D_2SO_4$ | $\nu_s (C=O)$<br>$cm^{-1}$ | $\delta_{CH_3}$<br>$cm^{-1}$ | $\delta_{CH_3}$<br>$cm^{-1}$ | % $D_2SO_4$ | $\nu_s (C=O)$<br>$cm^{-1}$ |
| 0,009       | 1697                       | 1442                         | 1360                         | 0           | 1698                       |
| 0,071       | 1697                       | 1418                         | 1360                         | 1,4         | 1693                       |
| 1,67        | 1697                       | 1425                         | 1365                         | 3,1         | 1698                       |
| 18,2        | 1685                       | 1445                         | 1350                         | 12,9        | 1693                       |
| 23,2        | 1680                       | 1420                         | 1360                         | 20,9        | 1689                       |
| 33,5        | 1678                       | 1415                         | 1355                         | 32,6        | 1685                       |
| 43,0        | 1665                       | 1415                         | 1350                         | 41,8        | 1685                       |
| 52,8        | 1660                       | 1430                         | —                            | 63,0        | 1670                       |
| 58,6        | 1660                       | 1432                         | —                            | 72,8        | 1648                       |
| 64,6        | 1660                       | 1460                         | —                            | 88,9        | 1595                       |
| 75,2        | 1640                       | —                            | —                            | 98,3        | 1590                       |
| 84,3        | 1597                       | 1465                         | —                            |             |                            |
| 98,3        | 1590                       | —                            | —                            |             |                            |

В случае образования водородных связей со средой обнаруживаются отклонения от указанной зависимости, полученной для неполярных растворителей<sup>6-8</sup>. Как видно из рис. 4 наблюдаемые смещения  $\nu_s (C=O)$  исследованных кетонов в системе  $D_2O - D_2SO_4$  далеко выходят за рамки эффектов неспецифической сольватации и обусловлены по видимому незавершенным<sup>9</sup> и завершенным<sup>9</sup> кислотно-основными взаимодействиями в областях 0-70%  $D_2SO_4$  и 65-98%  $D_2SO_4$  соответственно<sup>10,11</sup>. Это хорошо согласуется со схемой (I), (2) и (3).

Грубая оценка энергии водородных связей  $O-H \cdots O=C$  ацетона и 2-бутанона согласно<sup>12</sup> дает в чистой  $D_2O$  величину около 6 ккал/г-моль. Для ацетона и 2-бутанона

$$[S \cdot D_2O] \approx [S \cdots D^+ n D_2O]$$

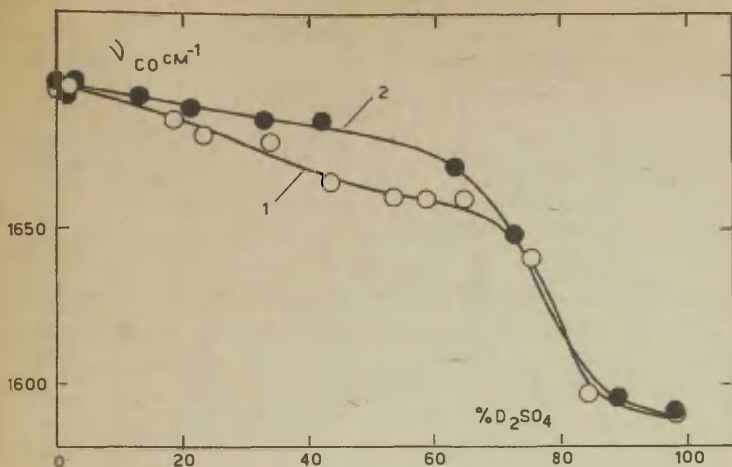


Рис. 3

Зависимость частоты валентных колебаний карбонильной группы  $\nu_{\text{C=O}}$  ацетона (1) и 2-бутанона (2) от концентрации  $\text{D}_2\text{SO}_4$  в системе  $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{SO}_4$ .

в  $\sim 13\% \text{D}_2\text{SO}_4$  <sup>13,14</sup> и следовательно, согласно работы <sup>12</sup>, равновесие (1) характеризуется значением  $\Delta F_1 = \sim 2$  ккал/г-моль. В системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  получено для ацетона и 2-бутанона  $\Delta F_1 = 0,4 + 0,8$  ккал/г-моль через соответствующие константы равновесия (1). <sup>13</sup> В области 20 + 70%  $\text{D}_2\text{SO}_4$  смещение  $\nu_{\text{C=O}}$  ацетона и 2-бутанона обусловлено по-видимому ростом полярности водородных связей  $\text{O} - \text{D} \cdots \text{O}=\text{C}$  из-за постепенной дегидратации комплексов  $\text{S} \cdots \text{D}^+ \cdot n\text{D}_2\text{O}$  (2). Протонизация изученных кетонов согласно (3) в 70 + 90%  $\text{D}_2\text{SO}_4$  ведет к дальнейшему уменьшению частоты  $\nu_{\text{C=O}}$  на 60 + 70 см.<sup>-1</sup> (см. рис. 3). Влиянием изотопного обмена на  $\nu_{\text{C=O}}$  в первом приближении можно пренебречь <sup>15+17</sup>.

В спектрах ацетона наблюдались еще максимумы поглощения при 1420 + 1460 см.<sup>-1</sup> и 1360 см.<sup>-1</sup>, относящиеся по-видимому к деформационным колебаниям  $-\text{CH}_3$  группы <sup>4,5,16</sup>. Последняя полоса (1360 см.<sup>-1</sup>) исчезнет в растворах, содержащих более 43%  $\text{D}_2\text{SO}_4$ .

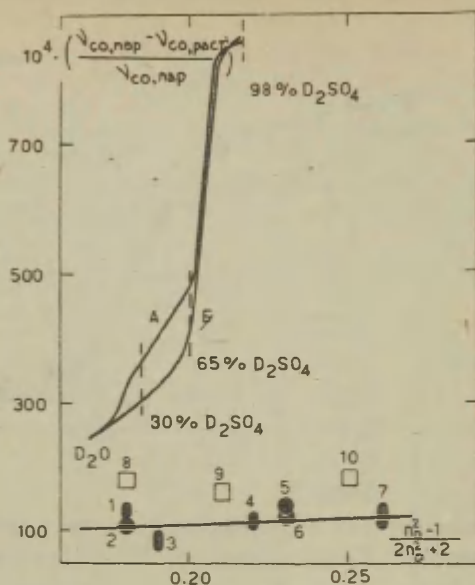


Рис. 4.

Смещение частоты валентных колебаний карбонильной группы в зависимости от величины  $\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 2}$  растворителя.

А - ацетон в системе  $D_2O - D_2SO_4$

Б - 2-бутанон в системе  $D_2O - D_2SO_4$

1-10 ацетон в следующих растворителях: 1-жидкий ацетон, 2-диэтиловый эфир, 3-н.-гексан, 4- $CCl_4$ , 5-бензол, 6-толуол, 7- $CS_2$ , 8-этиловый спирт, 9- $CHCl_3$ , 10- $CHBr_3$ .

Авторы выражают глубокую благодарность Ю.В. Мойсееву, М.И. Виннику, И.Ц. Малкину за предоставление германиевых окошек для ИК спектроскопии.



## В ы в о д ы

1. Исследовались инфракрасные спектры ацетона и 2-бутанона в системе  $D_2O - D_2SO_4$ . По мере возрастания концентрации  $D_2SO_4$  наблюдалось уменьшение частоты валентных колебаний карбонильной группы  $\nu_s(C=O)$ . По зависимости  $\Delta\nu_s(C=O)$  от %  $D_2SO_4$  можно различить области, где имеют место незавершенное и завершенное кислотно-основное взаимодействие ацетона и 2-бутанона с системой  $D_2O - D_2SO_4$ .
2. Водородные связи ацетона и 2-бутанона в системе  $D_2O - D_2SO_4$  значительно сильнее, чем в полярных органических растворителях (спирты и т.д.). Однако с точки зрения полярности водородной связи в первом приближении нет разницы между  $S \cdots D_2O$  и  $S \cdots D^+nD_2O$ .

## Л и т е р а т у р а

1. В.А. Пальм, Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, А.Э. Мей, Ж. физ. химии 36, 2499, (1962).
2. Ю.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета, I, № I, 184 (1964).
3. V.A. Palm, U.L. Haldna, A.J. Talvik, in The Chemistry of the Carbonyl Group Edited by S. Patai, Interscience Publishers, J. Wiley, and Sons, London, New York, Sydney, 421 (1966).
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. литературы Москва, (1963). стр. 188-225 и 544.
5. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds J. Wiley and Sons Inc. N.Y. London (1964).
6. M.L. Josien, J. Lascombe, J. chim. phys. 52, 162, (1955)
7. M.L. Josien, J. Lascombe, Compt. rend. 239, 51, (1954)

8. Дж. Пиментел, О. Мак-клееллан, Водородная связь, Изд. "Мир", Москва, (1964) стр. 122-123.
9. Н.А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Харьковского госуниверситета, Харьков (1959) стр. 567-582.
10. Н.А. Словохотова, Ж. физ. химии 25, 768 (1951).
11. П.П. Шорыгин, Ж. физ. химии, 21, 1125 (1947).
12. Б.А. Задорожный, И.К. Ищенко, Оптика и спектроскопия 19, 551 (1965).
13. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета, 3, № 2, 187 (1966).
14. Е. Høgfældt, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc. 82, 15, (1960).
15. M. Murry, J. Hollmann, J. Chem. Phys. 19, 804 (1951).
16. А. Дункан, В. Горди, Н. Джонс, Ф. Матсен, К. Сандорфи, В. Вест, Применение спектроскопии в химии Изд. Иностран. лит. Москва 1959, стр. 381.
17. B. Nolin, R.N. Jones, J. Am. Chem. Soc. 75, 5626 (1953).

Infrared Spectra of Acetone and 2-Butanone  
in the System  $D_2O - D_2SO_4$

H. Kuura, M. Laanmaa, L. Erreline, Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received December 21, 1966

S u m m a r y

Infrared spectra of acetone and 2-butanone have been measured at various  $D_2SO_4$  concentrations. The increase in the  $D_2SO_4$  concentration causes a remarkable shift of the carbonyl stretching frequency toward lower frequencies. A plot of these shifts vs. % $D_2SO_4$  (Fig.3) admits to distinguish between two regions of acid concentrations where different protonation processes occur. So in 3 + 65%  $D_2SO_4$  acetone and 2-butanone are involved mainly into equilibria (1) and (2). At acid concentration 65% and more the fully protonated form of ketones appears. It must be pointed out that according to these infrared spectra there is no large difference between  $S \cdot sD_2O$  and  $S \cdots D^+ \cdot nD_2O$  (eq. 1). It could be concluded that both of these forms are related to the hydrogen bondings  $CO - D$  of the comparable strength.

# КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ЖИДКОГО ТРЕТ.БУТИЛХЛОРИДА

Б.С.Рудаков, Г.П.Валуева, В.П.Третьяков

Новосибирский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступило 23 декабря 1966 г.

Исследование реакции  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}(\text{ж.}) \rightarrow \text{HCl} + (\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , в которой реагент одновременно служит средой, представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, благодаря высокой концентрации реагента здесь исключаются многие кинетические трудности и, в принципе, можно получить гораздо более точные результаты по сравнению с реакцией в других апротонных средах, когда кинетика изучается в разбавленных растворах. Во-вторых, в этом случае коэффициент Генри основного состояния равен давлению пара чистого вещества, поэтому для определения термодинамических функций сольватации активированного состояния (см. обзор<sup>1</sup>) достаточно знать константу скорости.

## 1. В в е д е н и е

Первые измерения кинетики этой реакции были выполнены одним из нас<sup>2</sup> ампульным методом при 100°C. Наблюдался сильный разброс данных и константа скорости была оценена как  $2 \cdot 10^{-6} \text{сек}^{-1}$ . Эта грубая оценка была в свое время полезна как первое указание, что сольволиз  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  протекает с заметной скоростью и в апротонных средах. Недавно И.А.Коппель<sup>3</sup> повторил эти измерения и нашел значения констант  $(1,72 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{сек}^{-1}$  при 100° и  $(7,82 \pm 0,39) \cdot 10^{-7}$  при 120°C. Как и в работе<sup>2</sup>, основания для связывания HCl не добавлялись. Из этих данных следует, что энергия актива-

ции равна 22,1 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор  $10^{6,2} \text{сек}^{-1}$ . Столь низкое значение предэкспоненты показалось нам странным, поскольку эта реакция в газовой фазе<sup>4-7</sup> и гептане<sup>3</sup> показывает нормальную предэкспоненту  $\sim 10^{13} \text{сек}^{-1}$ .

В этой связи мы решили более тщательно исследовать кинетику, причем не по начальной скорости, как обычно, когда могут оказывать сильное влияние различные осложняющие факторы, а по наклону кинетической прямой в достаточно широкой области превращения.

## 2. Метод исследования

Используя методику, изложенную ниже, мы нашли, что без добавки оснований для связывания образующегося в реакции хлористого водорода воспроизводимых результатов не получается. Из работ Покера<sup>8</sup> и других<sup>9</sup> известно, что HCl сильно ускоряет эту реакцию в апротоных средах путем электрофильной сольватации молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ . Поэтому уже следы HCl в исходном реагенте, от которых трудно избавиться, могут заметно повлиять на начальную скорость.

По мере протекания реакции этот эффект должен усиливаться и, кроме того, должна расти скорость обратной реакции, которая также катализируется хлористым водородом<sup>8</sup>. В этих условиях могут играть заметную роль адсорбция HCl стенками сосуда, переход HCl в паровую фазу и другие эффекты, которые трудно учесть. Нам казалось очевидным, что система, в которой HCl не связывается, более сложна и что достаточно надежные результаты можно получить лишь при добавке оснований. Поэтому во всех последующих опытах мы добавляли пиперидин. Пиперидин—одно из наиболее сильных оснований. Можно было ожидать, что электрофильный катализ растворенным хлоргидратом пиперидина будет минимальным.

Трет.бутилхлорид, очищенный как в работе<sup>9</sup>, с известной добавкой пиперидина (обычно около 1%) помещали в приемник вакуумной установки. После замораживания смесь тщательно



вакуумировали и затем перегоняли в рабочие ампулы. Одновременно заполняли 6 ампул и отпаивали их от установки в охлажденном состоянии при работающем насосе. Такая процедура позволила освободиться от следов хлористого водорода, который в виде хлоргидрата пиперидина оставался в приемнике, а также от растворенного воздуха и, возможно, от следов влаги.

После выдерживания в масляном термостате при заданной температуре через определенные промежутки времени ампулы охлаждали и вскрывали. Жидкое содержимое полностью отгоняли в вакууме при комнатной температуре. Оставшийся хлоргидрат пиперидина смывали водой и титровали потенциометрически стандартным раствором нитрата серебра. По разности весов освобожденной и заполненной ампулы и известной концентрации пиперидина находили исходное количество трет.бутилхлорида. Таким путем удалось сразу получить воспроизводимые результаты.

### 3. Р е з у л ь т а т ы

Были проведены измерения при 100, 110, 130 и 150°C с глубиной превращения до 1%, изучено влияние глубины реакции на скорость и влияние добавок пиперидина. Результаты приведены в табл. I. На рис. I показана зависимость глубины превращения от времени для трех параллельных опытов при 150°. При глубине от 0,1 до 1% все точки хорошо ложатся на прямую, которая, однако, не проходит через нуль. Такой ход кинетической зависимости мы наблюдали во всех опытах. Естественно было предположить, что более высокая скорость на начальном участке (вероятный ход кривой вначале показан пунктиром) обусловлен влиянием некоторого каталитического фактора. К обсуждению этого вопроса мы вернемся ниже.

Константу скорости  $k = -\frac{1}{m_0} \left( \frac{\Delta m}{\Delta \tau} \right)$  вычисляли методом наименьших квадратов по наклону  $\left( \frac{\Delta m}{\Delta \tau} \right)$  линейного участка кинетической кривой; количество трет.бутилхлорида в ампуле-  
m. —относили к середине линейного участка. При  $m_{\infty}$



9 моль/л глубине превращения 1% отвечает концентрация  $\text{HCl} \sim 0,1$  моль/л, что вполне достаточно для анализа. Абсолютная ошибка определения глубины реакции за счет неточности титрования равна 0,001%.

Влияние добавок пиперидина изучено при 130° (опыты 7,9, 14,15). При уменьшении содержания пиперидина от 0,96 до 0,10% константа скорости в пределах опытных ошибок не меняется. Это позволяет предположить, что полученные константы верны и в пределе — для реакции в чистом трет.бутилхлориде.

В ходе всех опытов наблюдается выпадение кристаллов жлоргидрата пиперидина. Однако выполнение линейной зависимости глубины превращения от времени на всем протяжении опыта (при накоплении осадка) свидетельствует, что количество осадка не влияет на скорость.

В опыте 12 при 100° константа скорости была равна  $5,51 \cdot 10^{-9}$  при глубине до 0,02%. В опытах при 130 и 150° при такой же глубине, как отмечалось выше, кинетическая кривая имеет аномальный начальный участок. Чтобы провести низкотемпературные опыты в тех же условиях, что и высокотемпературные, на глубине, где каталитический эффект заведомо исчезает, мы повторили измерения после предварительного нагревания ампул при 140° в течение 2 часов, создав тем самым искусственно начальную глубину превращения 0,3%. Как и ожидали, константа скорости оказалась меньше, а именно  $3,52 \cdot 10^{-9} \text{сек}^{-1}$  (оп. 18), и эту величину мы приняли в качестве истинной константы скорости при 100°. Естественно, что в этом опыте наблюдается повышенный разброс точек. Аналогично проведем опыт при 110°C.

#### 4. Об источнике каталитического влияния на начальном участке

Для проверки правильности нашей трактовки формы кинетической кривой желательно было выяснить происхождение начального каталитического эффекта. Имеются две возможности:

1. отмеченный эффект обусловлен примесями, которые вносятся

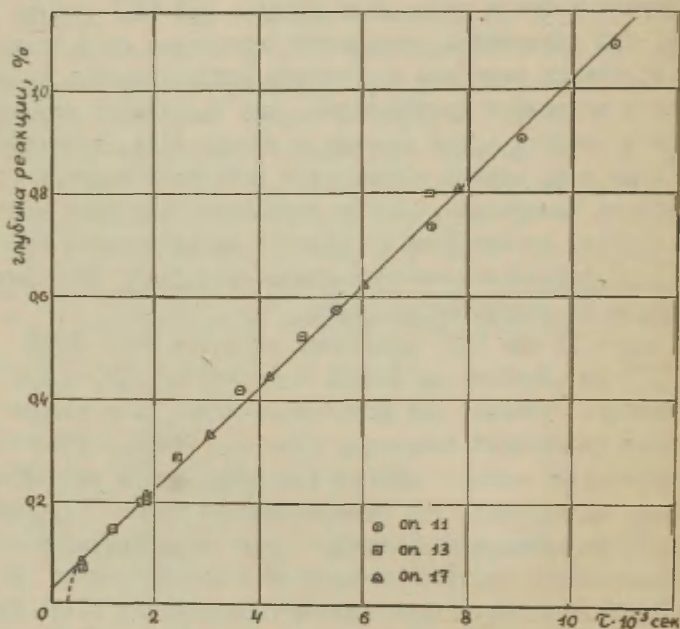


Рис. I Зависимость глубины реакции от времени,  $150^{\circ}$ . Пунктир — предполагаемый ход кривой на начальном участке. Время — от момента погружения ампулы в термостат.

Т а б л и ц а I

Константы скорости разложения жидкого трет. бутилхлорида,  $k$  в сек<sup>-1</sup>

| № опыта   | Число ампул в опыте | t °C  | % пиперидина | Глубины реакции, % | k · 10 <sup>9</sup> | k <sub>ср</sub> · 10 <sup>9</sup> | k <sub>расч.</sub> · 10 <sup>9</sup> |
|---|---------------------|-------|--------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| II  | 6                   | 150,7 | 0,96         | 1,0                | 927                 | 973 ± 15                          | 966                                  |
| I3  | 6                   | - " - | 1,04         | 0,8                | 1050                |                                   |                                      |
| I7  | 6                   | - " - | 1,13         | 0,8                | 939                 |                                   |                                      |
| 7   | 3                   | 130,1 | 0,96         | 0,1                | 119                 | 114 ± 0,9                         | 115                                  |
| 9   | 4                   | - " - | 0,96         | 0,4                | 117                 |                                   |                                      |
| I4  | 11                  | - " - | 0,30         | 0,3                | 112                 |                                   |                                      |
| I5  | 3                   | - " - | 0,10         | 0,1                | 116                 |                                   |                                      |
| I9  | 5                   | 110,2 | 1,00         | 0,33-0,37          | 12,6                | 12,7±1,1                          | 12,0                                 |
| I2  | 6                   | 100,4 | 1,21         | 0,02               | 5,51                | 3,52±1,46                         | 3,58                                 |
| I8  | 6                   | - " - | 1,15         | 0,31-0,33          | 3,52                |                                   |                                      |
| Экстраполяция к 25,0°: k = 2,37 · 10 <sup>-14</sup> сек <sup>-1</sup> |                     |       |              |                    |                     |                                   |                                      |

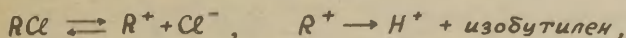
с исходными жидкостями и затем расходуются по ходу реакции, либо 2. здесь мы имеем дело с катализом на поверхности ампулы, причем стекло со временем дезактивируется.

Чтобы отличить "гомогенный" каталитический эффект от "гетерогенного", был поставлен следующий опыт. Реакционную смесь, приготовленную обычным путем, западали в ампулу и прогрели при  $120^{\circ}$  в течении 8 часов, чтобы ускоряющие реакции примеси заведомо прореагировали. Затем эту ампулу поместили в приемник вакуумной установки вместе с магнитным ударником для разбивания ампулы такой конструкции, как в работе<sup>10</sup>. После длительного вакуумирования установки с прогреванием стекла до  $60^{\circ}$  ампула с реакционной смесью внутри приемника была охлаждена и разбита. Смесь перегнали в рабочие ампулы. Далее опыт проводили по описанной в разделе 2 методике при  $100^{\circ}$ . Если начальное ускорение связано с объемными примесями, то в этом опыте можно было ожидать низшее значение константы, как в опыте 18 с предварительным прогревом —  $3,52 \cdot 10^{-9} \text{сек}^{-1}$ . Однако константа скорости оказалась равной  $6,4 \cdot 10^{-9} \text{сек}^{-1}$ , что даже выше значения  $5,5 \cdot 10^{-9} \text{сек}^{-1}$  в оп. 12 без предварительного прогрева.

Таким образом, хотя влияние примесей было исключено, мы вновь оказались на начальном участке кинетической кривой. Заключение о гетерогенной природе катализа было подтверждено следующим образом. По методике, изложенной в разделе 2, были заполнены 4 ампулы. В две из них предварительно были помещены тонкостенные стеклянные трубочки из того же молибденового стекла, как и наши ампулы, с поверхностью, приблизительно равной внутренней поверхности ампул. Трубочки были оплавлены, чтобы исключить возможное влияние острых граней. Таким образом, вторая пара ампул имела удвоенную поверхность стекла. Ампулы были выдержаны в термостате 4 часа при  $100^{\circ}$ . Как и следовало ожидать, в ампулах с удвоенной поверхностью образовалось больше хлоргидрата. Исходя из "гомогенной" константы  $3,48 \cdot 10^{-9} \text{сек}^{-1}$  была вычислена добавочная "гетерогенная" составляющая скорости и было найдено, что в ампулах с удвоенной поверх-

ностью эта составляющая в 2 раза больше, чем в обычных. Это означает, что начальный каталитический эффект стекла пропорционален его поверхности и что при исключении этого эффекта кинетическая прямая пройдет через нуль. Следовательно, этот опыт подтверждает правильность нашей интерпретации начального участка кривой и, кроме того, дает независимое подтверждение корректности константы скорости  $3,48 \cdot 10^{-9}$  при  $100^\circ$ .

Для строгости следует также рассмотреть возможный эффект "общего иона". Записывая суммарный процесс в виде двух следующих стадий



из условия стационарности  $\frac{d(R^+)}{dt} = 0$  получаем уравнение

$$k_{on} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_2}{k_3} (Cl^-)},$$

которое формально передает ход экспериментальной кривой на рис. I и объясняет опыты с предварительным прогревом ампул. С увеличением глубины, когда концентрация  $Cl^-$  растет,  $k_{on}$  падает и достигает некоторого предельного значения при насыщении раствора хлоргидратом. Однако последний опыт, показавший пропорциональность между добавочным эффектом и поверхностью стекла, явно противоречит такому объяснению. Концентрация  $Cl^-$ -ионов в условиях опыта пренебрежимо мала. Кроме того, карбониевый механизм маловероятен для этой реакции. Скорее, она протекает через четырехчленный активированный комплекс, как и газофазное элиминирование. Заметим также, что Покер<sup>8</sup>, изучая реакцию в нитрометане, не обнаружил эффекта "общего иона".

## 5. Обсуждение результатов

Константа скорости при  $100^\circ$  на 2-3 порядка ниже значений, найденных ранее в опытах<sup>2,3</sup> без добавок основания.



Этот пример показывает масштаб ошибок, которые можно допустить при изучении реакций сольволиза в апротонных средах, если не принимаются во внимание электрофильный катализ и влияние стенок. Мы хотим подчеркнуть также, что линейность начального участка кинетической кривой, как в оп. I2, может ввести в заблуждение. В этой связи возникает вопрос о правомерности использования так называемого метода "начальных скоростей", в тех случаях, когда корректность его специально не была доказана.

Константы скорости при 100, 110, 130 и 150° хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$\lg k = (12,03 \pm 0,39) - \frac{34,97 \pm 0,72}{2,303 RT},$$

что видно из сравнения средних экспериментальных значений  $k_{\text{ср}}$ , рассчитанных методом наименьших квадратов по всем точкам при данной температуре, и вычисленных по уравнению Аррениуса (последняя колонка). Энергия активации равна 35 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор  $10^{12}$ , что близко к нормальному значению для мономолекулярной реакции. Температурной зависимости энергии активации не наблюдается. Экстраполяция к 25° ведет к константе скорости  $2,37 \cdot 10^{-14} \text{ сек}^{-1}$ . Используя давление пара и теплоту парообразования жидкого трет.бутилхлорида (основное состояние) находим по методу<sup>I</sup> термодинамические функции сольватации активированного состояния в этой реакции:

свободная энергия сольватации  $\epsilon_{\ddagger c} = 10,5 \text{ ккал/моль}$ ,

внутренняя энергия сольватации  $E_{\ddagger c} = 15,6 \text{ ккал/моль}$ .

Эти данные хорошо согласуются с найденными нами зависимостями между  $\epsilon_{\ddagger c}$  и  $RT \ln \frac{k}{k_{\text{ср}}}$ , а также между  $\epsilon_{\ddagger c} + RT$  и  $E_{\ddagger c}$  (см. рис. 2 и 4 в обзоре<sup>I</sup>).

В заключение остановимся на каталитическом эффекте стекла. Аналогичное явление отметил Ландэ<sup>II</sup> при изучении сольволиза трет.бутилхлорида в уксусной кислоте. В других работах по сольволизу трет.бутилхлорида (а их более 100), этот эффект не упоминается. Сильный каталитический эффект



стекла в реакции газофазного разложения трет.бутилхлорида обсуждали Бартон и Онион<sup>5</sup>. Они получили воспроизводимые результаты лишь после энергичного закоксовывания стенок реактора. Г.А.Капралова и Н.Н.Семенов<sup>12</sup> исследовали влияние чистой поверхности стекла в газофазном разложении трет.бутилхлорида и подтвердили, что в необработанном сосуде распад происходит на поверхности. По мере обработки поверхности продуктами распада гетерогенная реакция прекращается и при повышении температуры начинается распад в объеме.

Возможно, в этих случаях мы имеем дело с одним и тем же явлением и, скорее всего, с электрофильным катализом на кислотных центрах стекла. (В работах<sup>11,12,5</sup> природа поверхностной реакции не рассматривалась.) Эту гипотезу можно проверить экспериментально, однако, при этом нужно ещё объяснить конкуренцию между молекулами трет.бутилхлорида и пиперидина за кислотные центры стекла и быструю дезактивацию этих центров по ходу реакции.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика разложения жидкого трет.бутилхлорида усовершенствованным ампульным методом в области до 1% превращения при 100, 110, 130 150°C в присутствии пиперидина.

2. Суммарный процесс складывается из гомогенной (мономолекулярной) и гетерогенной реакций. Скорость гетерогенной реакции пропорциональна поверхности стекла и быстро снижается с ростом глубины превращения. Высказано предположение, что этот эффект аналогичен наблюдаемому в газофазном элиминировании и обусловлен электрофильным катализом на кислотных центрах стекла. Скорость мономолекулярной реакции не зависит от глубины превращения и добавок пиперидина.

3. Полученные мономолекулярные константы скорости удовлетворяют уравнению Аррениуса с предэкспонентой  $10^{12} \text{ сек}^{-1}$  и энергией активации 35 ккал/моль. Обращено

внимание, что константы скорости на 2-3 порядка меньше, а энергия активации на 13 ккал/моль выше значений, полученных ранее в опытах без добавок пиперидина и учета каталитической роли стекла.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2, вып. 4, 142 (1965).
2. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, 528 (1960).
3. И.А.Коппель, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2, вып. I, 162 (1965).
4. D.Brearly, G.B.Kistiakowsky, C.H.Stauffer, J.Am.Chem.Soc., 58, 43 (1936).
5. D.H.R.Barton, P.F.Onyon, Trans. Faraday Soc., 45, 725, (1949)
6. B.L.Failes, V.R.Stimson, Austral.J.Chem., 15, 437 (1962).
7. Wing Tsang, J.Chem.Phys., 40, 1449 (1964).
8. Pocker, J.Chem.Soc., 1960, 1972.
9. Г.П.Валуева, Е.С.Рудаков, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2, вып. I, 162 (1965).
10. Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2, вып. I, 135 (1965).
11. J.Landaïs, Docteur Theses, Faculte des sciences de l'Universite de Paris, Paris, 1963.
12. Г.А.Капралова, Н.Н.Семенов, ИФХ, 37, 499 (1963).

THE KINETICS OF DECOMPOSITION OF LIQUID  
tert.-BUTYL CHLORIDE

E.S.Rudakov, G.P.Valueva, V.P.Tretyakov

Institute of Organic Chemistry,  
Novosibirsk

Received December 23, 1966.

Summary

The kinetics of decomposition of liquid t-BuCl with small additions of piperidine was studied up to 1 per cent of decomposition in the temperature range 100-150°C.

The kinetics was studied by an improved ampoule technique, the forming piperidine hydrochloride being titrated potentiometrically with  $\text{AgNO}_3$ .

The typical rate curve is given on fig. 1. The initial part of a rate curve (up to 0.03 per cent) shows a higher rate of decomposition of t-BuCl. Our prime supposition that this initial effect was due to some catalytic admixtures present in our solution proved to be wrong by the careful experimental examination. The catalytic effect of a glass surface at the initial stage of reaction was established experimentally. The heterogenous component of a rate is in proportion to the glass surface and lowers fast when reaction proceeds.

The results are given in table 1. The monomolecular rate constants are calculated for the linear part of the rate curve. The value of a rate constant remains the same within the experimental error when the quantity of added piperidine decreases from 0.96 to 0.10 per cent. The formation of crystalline piperidine hydrochloride was observed during each run, but the validity of linear relationship between the time and percentage of reaction shows that the quantity of precipitate has no influence on a rate constant.

The values of monomolecular rate constants of homogeneous decomposition are reproducible within 1.5 per cent. Arrhenius equation is well observed. Our values of rate constants are by 2-3 powers lower and the activation ener-

gy is 13 Cal/mole higher than that obtained earlier without the addition of bases and taking into account the catalysis with the glass surface. The attention is attracted to the scale of errors which one can commit when calculating rate constants by the "initial rate" method.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЯРА  
I. СМЕСИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

С. Касък, А. Туулнети  
Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 5 января 1967 г.

В последнее время все больше возрастает интерес к проблемам влияния растворителя на различные химические реакции. Ясно, что и при протекании реакции Гриньяра растворитель должен играть важную роль, так как в растворе магнийорганические соединения подвержены сильной специфической сольватации. Можно, поэтому, считать, что в случае магнийорганических соединений растворитель является не только средой, а входит также в состав комплекса реактива Гриньяра. Однако выяснение зависимости реакционной способности реактива Гриньяра от растворителя может дать ценный материал, имеющий значение также вне области магнийорганических соединений.

Вопросы сольватации и влияния растворителя на реакционную способность реактива Гриньяра изучены недостаточно. Известно только, что строение реактива Гриньяра, по-видимому, зависит от растворителя<sup>1,2</sup>, растворитель имеет также определенное влияние на скорость реакции Гриньяра<sup>3-5</sup> и на выходы продуктов различных параллельных процессов<sup>6</sup>, совокупность которых и представляет собой рассматриваемую реакцию.

Известно, что основные растворители, сольватируя атом металла, повышают нуклеофильность органического радикала в металлоорганических соединениях<sup>7-9</sup> и др. В свя-



зи с этим кажутся неожиданными факты, что скорости реакций алкилмагниибромидов с I-гексином<sup>3,4</sup> и бензонитрилом<sup>5</sup> уменьшаются с повышением сольватирующей способности (основности) растворителя. По-видимому, в этих случаях имеет первостепенное значение "нуклеофильное содействие" в виде внутреннего катализа вторым реагентом<sup>10,11</sup>, изученное до сих пор в основном на примере ртутьорганических соединений. Следовательно, можно ожидать обнаружения такого явления и аналогичного влияния растворителя и в случае реакции Гриньяра с карбонильными соединениями.

Нами начата серия исследований, имеющих целью выяснение основных закономерностей влияния растворителя на реакцию Гриньяра с карбонильными соединениями.

В настоящем сообщении излагаются результаты некоторых предварительных экспериментов. Была исследована кинетика реакции н-пропилмагниибромидом с пинаколином в смесях этилового эфира и тетрагидрофурана. В литературе данных о зависимости кинетики реакции Гриньяра от состава смешанного растворителя нам обнаружить не удалось. Исследовано только влияние небольших добавок более сильных комплексообразователей на скорости некоторых реакций Гриньяра<sup>12-14,5</sup>

### Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Все реагенты тщательно очищались, их чистота проверялась при помощи газо-жидкостной хроматографии. Очищенные и высушенные растворители перегонялись непосредственно перед употреблением (растворитель отгонялся из соответствующего раствора реактива Гриньяра). Все операции с сухими растворителями и реактивами Гриньяра проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

н-Пропилмагниибромид готовился обычным способом или в этиловом эфире или в тетрагидрофуране, фильтровался через стеклянный фильтр и анализировался на содержание основного магния и галогенида.



Реактив Гриньяра в смешанном растворителе заданного состава приготавливался из определенного количества раст-  
вора *n*-пропилмагнийбромида известной концентрации путем  
добавления вычисленных количеств растворителей. Молярные  
доли растворителей в бинарной смеси вычислялись исходя из  
знания веса добавленных растворителей и растворителя в  
исходном реактиве Гриньяра. Концентрация конечного реак-  
тива Гриньяра проверялась дополнительно.

Кинетика реакции измерялась по выделению тепла в ходе  
реакции, согласно методике, описанной ранее<sup>15,16</sup>. Момен-  
тальный скачок температуры в начале реакции<sup>17</sup> был при рас-  
четах исключен более строго, чем раньше<sup>15,16</sup>, поэтому  
абсолютные значения констант скоростей, определенные в этой  
работе, немного отличаются от опубликованных ранее<sup>18</sup>. Все  
измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях,  
чем исключается влияние продуктов реакции, и в узком диа-  
пазоне концентраций (0,28–0,34 *N*), чтобы несмотря на  
нелинейную зависимость псевдомономолекулярной константы  
скорости от концентрации реактива Гриньяра<sup>17,19</sup> получить  
сравнимые между собой данные. Кинетические измерения пов-  
торялись 3–4 раза для каждого состава растворителя. По-  
лученные результаты приведены в таблице I.

Состав продуктов реакций был определен методом газо-  
жидкостной хроматографии. Пробы приготавливались из этих  
же растворов, примененных при кинетических измерениях, при  
большом избытке реактива Гриньяра к кетону так, как описа-  
но в<sup>16</sup>, при температуре 20°C. Условия хроматографического  
анализа приведены в<sup>16</sup>. Калибровочная смесь, состоящая из  
эталонных образцов соответствующих продуктам реакции,  
обрабатывалась точно так, как продукт, полученный разло-  
жением реакционной смеси водой. Определение продуктов ре-  
акции для каждого бинарного растворителя повторялось  
трижды. Средние результаты этих опытов приведены в табли-  
це 2.

Таблица 1

Результаты кинетических измерений в смесях этилового эфира с тетрагидрофураном при 20°C

| Мольная доля этилового эфира | Концентрация реактива Гриньяра г.-экв/л. | Количество молекул тетрагидрофурана на атом магния | $k_{II}^{**} \cdot l \cdot \Gamma - \text{экв}^{-1} \text{сек}^{-1}$ |
|------------------------------|--|--|--|
| 0                            | 0,17-0,36                                | ...  | 0,0402 $\pm$ 0,0037***   |
| 0,40                         | 0,303                                    | 24   | 0,0460   |
| 0,57*                        | 0,341                                    | 20   | 0,0546   |
| 0,63                         | 0,339                                    | 12   | 0,0613   |
| 0,71*                        | 0,305                                    | 14   | 0,0637   |
| 0,78*                        | 0,340                                    | 10   | 0,0618   |
| 0,84                         | 0,281                                    | 5  | 0,0745   |
| 0,85                         | 0,294                                    | 4,5  | 0,1492   |
| 0,90*                        | 0,316                                    | 3  | 0,0995   |
| 0,98                         | 0,322                                    | 0,5  | 0,0670   |
| I                            | 0,208                                    | -  | 0,095  |

\* ) Синтез реактива Гриньяра проведен в этиловом эфире.

\*\* ) Отклонения отдельных измерений от арифметической средней не превышали 10%.

\*\*\* ) На основании приближенно линейной зависимости псевдомомолекулярной константы скорости от концентрации

Таблица 2

Выходы параллельных реакций

| Мольная доля этилового эфира | Выходы реакций, % * |        |       |
|------------------------------|---------------------|--------|-------|
|                              | Прис.               | Восст. | Енол. |
| 0                            | 46                  | 39     | I5    |
| 0,40                         | 48                  | 41     | II    |
| 0,51                         | 48                  | 38     | I4    |
| 0,63                         | 45                  | 40     | I5    |
| 0,84                         | 50                  | 42     | 8     |
| I                            | 61                  | 33     | 6     |

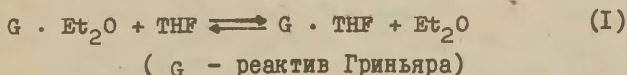
\* ) Воспроизводимость в среднем  $\pm 2\%$  ед.

## Обсуждение результатов

Полученные нами результаты (таблицы I и 2) показывают, что реакция н-пропилмагнийбромида с пинаколином протекает в этиловом эфире и в тетрагидрофуране с заметными различиями как в скорости реакции, так и в выходах параллельных реакций.

В смесях этилового эфира и тетрагидрофурана зависимость константы скорости от мольных долей растворителей в промежутке 0–80 мольных % этилового эфира описывается кривой, а в промежутке 80–100 мольных % наблюдается сильный разброс точек, что указывает на присутствие некоторых дополнительных факторов, сильно влияющих на реакционную способность в этих смесях. В то же время распределение продуктов параллельных реакций в промежутке 0–70 мольных % этилового эфира в пределах ошибок эксперимента практически не зависит от состава растворителя.

Если учесть, что тетрагидрофуран является значительно более сильным основанием (или комплексообразователем) чем этиловый эфир (разница изменений стандартной свободной энергии при координации с  $\text{BF}_3$  3,7 ккал<sup>20</sup>), тогда наблюдаемые зависимости можно объяснить тем, что равновесие



сдвинуто вправо даже при избытке этилового эфира. Тогда в промежутке от 0 до 70–80 мольных % этилового эфира мы имеем дело, по-видимому, с комплексом н-пропилмагнийбромида с тетрагидрофураном, который растворен в смеси этилового эфира и тетрагидрофурана.

Известно, что в тетрагидрофуране каждый атом магния в реактиве Гриньяра сольватирован одной молекулой растворителя<sup>21</sup> а в этиловом эфире степень сольватации равняется двум<sup>22</sup>. Кроме того, возможно, что степень ассоциации

(или структура) реактива Гриньяра является различным в тетрагидрофуране и в этиловом эфире<sup>1,2</sup>. Согласно этому, разброс (или сложную зависимость) кинетических данных в промежутке  $N_{Et_2O}$  0,8–I можно объяснить существованием различно сольватированных промежуточных структур с различной реакционной способностью.

На основании вышесказанного следует количественно учесть комплексообразование в изучаемой нами системе. В таблице 3 сопоставлены составы растворителя с предположением существования в растворе либо свободного  $n-C_3H_7MgBr$  (первая колонка) либо комплекса  $n-C_3H_7MgBr \cdot THF$  (вторая колонка). Молярные доли этилового эфира во второй колонке таблицы 3 найдены исходя из данных в таблице I с учетом, что часть тетрагидрофурана связана в комплексе.

Таблица 3

Комплекс  $n-C_3H_7MgBr \cdot THF$  в смесях тетрагидрофурана и этилового эфира

| $N_{Et_2O}$<br>в таблице I | $N_{Et_2O}$<br>с учетом комплексообразования | $-\lg k$ | $\bar{D}$ |
|----------------------------|--|----------|-----------|
| 0,40                       | 0,40   | 1,337    | 6,2       |
| 0,57                       | 0,58   | 1,263    | 5,6       |
| 0,63                       | 0,64   | 1,212    | 5,4       |
| 0,71                       | 0,68   | 1,196    | 5,3       |
| 0,78                       | 0,70   | 1,209    | 5,25      |
| 0,84                       | 0,89   | 1,128    | 4,7       |

Зависимость логарифма константы скорости реакции пинаколина с комплексом  $n-C_3H_7MgBr \cdot THF$  от состава растворителя изображена на рис. I. Для наглядности на этот же график условно нанесены также точки промежутка  $N_{Et_2O}$  0,8–I хотя они соответствуют более сложным комплексам.

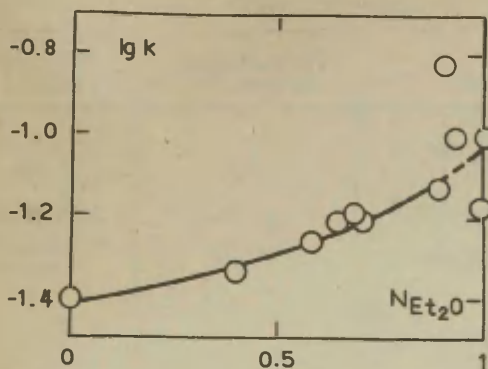


Рис. I. Зависимость реакционной способности комплекса  $\text{H-C}_3\text{H}_7\text{MgBr} \cdot \text{THF}$  от состава растворителя.

Наблюдаемая на рис. I зависимость между  $\lg k$  и  $N_{\text{Et}_2\text{O}}$  в области, где специфическая сольватация предполагается постоянной, наводит на мысль о влиянии неспецифической сольватации. Действительно, как видно из рис. 2 логарифм константы скорости линейно зависит от функции Кирквуда<sup>23</sup>.  $D = 1/2D + 1$ . Имея в виду, что важные физические свойства тетрагидрофурана и этилового эфира весьма близки (таблица 4), и между ними отсутствует взаимодействие, мы сочли возможным вычислить диэлектрическую постоянную смеси в первом приближении как аддитивную величину:

$$D = N_1 D_1 + N_2 D_2 \quad (N_{\text{G.THF}} < 0,03)$$

\* линейная зависимость найдена также от обратной величины диэлектрической постоянной.



Таблица 4

Сравнение свойств тетрагидрофурана и этилового эфира<sup>24</sup>

|  | Тетрагидро-<br>фуран | Этиловый<br>эфир      |
|--|----------------------|-----------------------|
| Диэлектрическая по-<br>стоянная при 20°C | 7,4                  | 4,34                  |
| Молярный объем при 20°C*                 | 81 см <sup>3</sup>   | 103,6 см <sup>3</sup> |
| Молекулярная рефрак-<br>ция              | 20,12                | 22,32                 |
| * На основании $d_4^{20}$                |                      |                       |

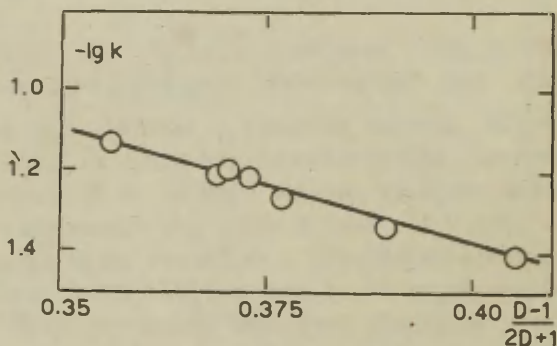


Рис.2. Зависимость между  $\lg k$  и функцией Кирквуда.

Несомненно, что сделанные в этой работе предположения и обнаруженные факты нуждаются в тщательной проверке и их нужно сопоставить с данными для других аналогичных систем.



## ВЫВОДЫ:

1. Исследована кинетика и выходы продуктов реакции н-пропилмагнийбромид с пинаколином в этиловом эфире, тетрагидрофуране и их смесях.

2. На основании полученных результатов можно предположить, что в смесях 0-80 мольных % этилового эфира н-пропилмагнийбромид специфически сольватирован только тетрагидрофураном и зависимость реакционной способности этого комплекса от состава среды определяется в основном неспецифической сольватацией.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Ashby, W. E. Becker, J. Am. Chem. Soc., 85, 118 (1963).
2. R. M. Salinger, H. S. Mosher, *ibid* 86, 1782 (1964).
3. J. H. Wotiz, G. L. Proffitt, J. Org. Chem., 30, 1240 (1965).
4. H. Hashimoto, T. Nakano, H. Okada, *ibid.* 30, 1234 (1965).
5. A. A. Scala, E. I. Becker, *ibid.* 30, 3491 (1965).
6. R. N. Lewis, J. R. Wright, J. Am. Chem. Soc., 74, 1253 (1952).
7. А. И. Шатенштейн, Доклад на совещании по проблеме "Роль сольватации в химических реакциях" Киев, 1966.
8. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, Tetrahedron, 21, 881 (1965).
9. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, J. Organomet. Chem., 2, 309 (1964).

10. R.E. Dessy, F. Paulik, J.Chem. Educ., 40, 185, (1963).
11. О.А. Реутов, И.П. Белецкая, Изв.АН СССР, ОХН, 1966, 955.
12. J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth, R.E. Dessy, L.C. Lin, J.Org. Chem., 23, 228 (1958).
13. J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth, A.W. Simon, *ibid.*, 24, 1202 (1959).
14. J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth, R.E. Dessy, J.Am.Chem.Soc., 78, 1221 (1956)
15. А.В. Туулметс, Кинетика и катализ, 5, 74 (1964).
16. А.В. Туулметс, этот сборник, I, вып. I, 196 (1964).
17. К. Хиннов, А. Туулметс, этот сборник, 4, вып. I, 195, (1967).
18. А.В. Туулметс, А.Э. Пилът, этот сборник, 2, вып. 4, 68 (1965).
19. S.G. Smith, G. Su, J.Am.Chem.Soc., 86, 2750 (1964).
20. H.E. Wirth, P.I. Slick, J.Phys.Chem. 66, 2277 (1962).
21. L.V. Guild, C.A. Hollingsworth; D.H. McDaniel, S.H. Podder, Inorg.Chem., 1, 921 (1962).
22. G.D. Stucky, R.E. Rundle, J.Am.Chem.Soc., 85, 1002 (1963).
23. J.G. Kirkwood, J.Chem.Phys., 2; 351 (1934).
24. Справочник химика, II изд., Изд. "Химия", 1964.

Effect of Solvents on Grignard Reaction  
I. Mixtures of Ethyl Ether and Tetrahydrofuran.

S.Kask, A.Tuulmets  
Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received, January 5, 1967.

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of n-propylmagnesium bromide with pinacolone and the yields of products have been quantitatively investigated in diethyl ether, tetrahydrofurane, and in their mixtures at 20°C.

The results collected in Tables 1 and 2 show that the equilibrium (1) is probably almost completely shifted to the right and in the mixtures with the mole fraction of the ethyl ether from 0 to 0,7-0,8 the Grignard reagent exists in the form of a complex  $n\text{-Pr Mg Br.THF}$ . If the amount of tetrahydrofurane employed to solvate the Grignard reagent is taken to account, the dependence of the reaction rate constant on the mole fraction of one of the solvent components appears as represented in fig.1.

As the relationship between the  $\lg k$  for the complex and the Kirkwood function is a linear one it seems to be probable that in mixtures where the mole ratio THF to ethyl ether exceeds 0,2 the dependence of the reactivity of n-propylmagnesium bromide on solvent composition is determined chiefly by nonspecific solvation phenomena.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЯРА.  
II. СМЕСИ ЭТИЛОВОГО И ИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРОВ

Д. Асенбуш, А. Туулметс

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 5 января 1967г.

В предыдущем сообщении этой серии<sup>I</sup> были обсуждены результаты исследования реакции *n*-пропилмагнийбромидом с пинаколином в смесях тетрагидрофурана и этилового эфира. В настоящей работе исследовалась эта же реакция в чистом изопропиловом эфире и его смесях с этиловым эфиром.

Экспериментальная часть осуществлена точно также, как было описано в<sup>I</sup>, т.е. реакция проводилась в большом избытке реактива Гриньяра при температуре 20°C. Кинетика реакции измерялась при помощи той же термографической методики. Часть кинетических измерений выполнялась на приборе, представляющем из себя новое, более современное аппаратное оформление этой методики. Описание этой аппаратуры будет опубликовано особо. Выходы параллельных реакций определялись методом газо-жидкостной хроматографии<sup>I</sup>. Результаты эксперимента приведены в таблицах I и 2.

На основании данных в таблице I построен график (рис. I) зависимости логарифма константы скорости от мольной доли компоненты растворителя. Оказывается, что логарифм константы скорости линейно зависит от состава растворителя по уравнению<sup>2</sup>

$$\lg k = N_1 \lg k_1 + N_2 \lg k_2 \quad (I)$$

Таблица I

Результаты кинетических измерений в смесях  
этилового и изопропилового эфиров

| Мольная<br>доля изо-<br>пропилово-<br>го эфира | Концентрация<br>реактива<br>Гриньяра<br>г-экв/л. | $k_I$ (сек <sup>-I</sup> ) | $k_{II}$<br>л.г-экв-I сек <sup>-I</sup> * |
|--|--|----------------------------|---|
| I  | 0,12-0,27  | ...                        | $0,426 \pm 0,057$                         |
| 0,88   | 0,328  | 0,114                      | 0,35                                      |
|  | 0,378  | 0,137                      | 0,36                                      |
| 0,75   | 0,414  | 0,114                      | 0,275                                     |
|  | 0,414  | 0,116                      | 0,28                                      |
| 0,67   | 0,338  | 0,0926                     | 0,275                                     |
|  | 0,340  | 0,0970                     | 0,275                                     |
| 0,61   | 0,300  | 0,0784                     | 0,26                                      |
|  | 0,306  | 0,0812                     | 0,265                                     |
| 0,47   | 0,386  | 0,0635                     | 0,165                                     |
|  | 0,410  | 0,0720                     | 0,175                                     |
| 0,27   | 0,318  | 0,0520                     | 0,164                                     |
|  | 0,318  | 0,0507                     | 0,160                                     |
| 0  | 0,208  | ...                        | $0,095^{**}$                              |

\* На основании приближенно линейной зависимости псевдомономолекулярной константы скорости от концентрации реактива Гриньяра.

\*\* Из работы<sup>I</sup>

Таблица 2

## Выходы параллельных реакций

| Мольная доля<br>изопропилового<br>эфира | Выходы реакций*, % |        |       |
|---|--------------------|--------|-------|
|   | Прис.              | Восст. | Енол. |
| I                                       | 59                 | 34     | 7     |
| 0,88                                    | 61                 | 32     | 7     |
| 0,75                                    | 58                 | 35     | 7     |
| 0,67                                    | 55                 | 39     | 6     |
| 0,47                                    | 62                 | 33     | 5     |
| 0,27                                    | 61                 | 31     | 8     |
| 0**                                     | 61                 | 33     | 6     |

\* Средние из результатов 2-4 параллельных опытов, воспроизводимость в среднем  $\pm 2$  ед.

\*\* Из работы<sup>I</sup>

где индексами I и 2 обозначены чистые растворители.

Соотношение (I) соблюдается со стандартным отклонением  $s = \pm 0,036$  лог.ед.

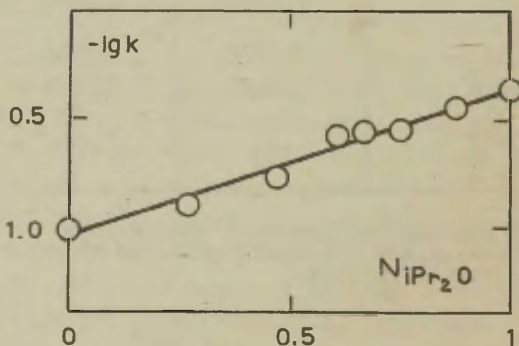


Рис. I. Зависимость между  $\lg k$  и мольной долей изопропилового эфира

Соблюдение простой линейной зависимости типа (I) обозначает в терминах формальной теории Пальма<sup>2</sup>, что



этиловый и изопропиловый эфиры в смысле взаимодействия с реактивом Гриньяра являются одностипными и взаимозаменяемыми или, другими словами, взаимодействие реагентов с обоими компонентами растворителя как в исходном так и в активированном состояниях, происходит по одному и тому же однородному механизму.

Исходя из этого можно предположить, что структура и степень сольватации реактива Гриньяра в этиловом и изопропиловом эфирах являются одинаковыми. Если это так, тогда, поскольку полярности этих растворителей весьма близки (диэлектрические постоянные 4,3 и 3,9 соответственно)<sup>3</sup>, скорость реакции в этой системе может определяться главным образом суммарными индукционными и стерическими эффектами молекул растворителей в комплексе Гриньяра.

Данные в таблице 2 показывают, что в пределах ошибок эксперимента соотношения скоростей параллельных реакций являются одинаковыми в обоих эфирах. Такое же соотношение наблюдается и в смесях эфиров с тем только исключением, что в промежутке  $\text{N}_{\text{IPr}_2\text{O}} \sim 0,6-0,8$  выход реакции восстановления имеет небольшой максимум, а выходы реакций присоединения и енолизации несколько снижены. Причина такого явления не ясна. Одно из возможных объяснений может быть основано на предположении существования в этой области промежуточных структур реагента, сольватированных обоими растворителями. Тогда, в принципе, возможно, что суммарное влияние индукционных и стерических эффектов в таком комплексе является ускоряющим для реакции восстановления.

Привлекая данные из предыдущего сообщения<sup>I</sup>, видно, что константы скорости реакции *n*-пропилмагнийбромида с пинаколином изменяется, в зависимости от растворителя, в ряду изопропиловый эфир > этиловый эфир > тетрагидрофуран. Этот ряд совпадает с найденным<sup>4</sup> в случае реакции с *i*-гексином и является обратным к последова-

тельности основности или сольватирующей способности этих же растворителей<sup>5,6</sup>. Таким образом при реакции Гриньяра с кетонами, как и в случае реакций с I-гексином<sup>4,7</sup> и бензонитрилом<sup>8</sup>, влияние специфической сольватации на реакционную способность реактива Гриньяра не реализуется главным образом поляризацией связи углерод-магний, а определяется силой связи между сольватирующей молекулой и атомом магния. Это лишний раз доказывает, что механизм реакции Гриньяра должен включить стадию координации кетона с атомом магния.

Авторы выражают свою признательность Л.Маргна за участие в экспериментальной части работы.

## В Ы В О Д Ы

1) Исследованы кинетика и выходы продуктов реакции н-пропилмагнийбромид с пинаколином в смесях этилового и изопропилового эфиров.

2) Найдено, что логарифм константы скорости изученной реакции в этих смесях линейно зависит от мольных долей компонентов бинарного растворителя.

3) Установлено, что константа скорости реакции н-пропилмагнийбромид с пинаколином уменьшается в зависимости от растворителя, в ряду изопропиловый эфир > этиловый эфир > тетрагидрофуран.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К а с ь к, А. Т у у л м е т с, этот сборник, 4 вып. I, 163, (1967).
2. В.А. П а л ь м, этот сборник, I, вып. I, 128 (1964).
3. Справочник химика, 2-е изд., Изд.Химия, 1964.
4. J.H. W o t i z, G.L. P r o f f i t t, J.Org.Chem., 30, 1240 (1965).

5. E. M. Arnett, C. Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., 82  
4999 (1960).
6. H. E. Wirth, P. I. Slick, J. Phys. Chem., 66  
2277 (1962).
7. H. Hashimoto, T. Nakano, H. Okada,  
J. Org. Chem., 30, 1234 (1965).
8. A. A. Scala, E. I. Becker, J. Org. Chem., 30,  
3491 (1965).

Effect of Solvents on Grignard Reaction  
II. Mixtures of Ethyl and Isopropyl Ethers.

J.Asenbush, A.Tuulmets  
Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received, January 5, 1967.

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of n-propylmagnesium bromide with pinacolone and the yields of the products have been quantitatively investigated in mixtures of ethyl and isopropyl ethers at 20°C.

A linear relationship (eq.1) has been found between the logarithm of the rate constant and the molar fraction of any component of the solvent mixture (Fig.1) .

It has been established that the rates of the reaction of n-propylmagnesium bromide with pinacolone in various solvents decreases in order isopropyl ether > ethyl ether > tetrahydrofurane.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Т.К. Родима, Д.Л. Халдна

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г. Тарту, Эст. ССР.

Поступило 20 февраля 1966 г.

В литературе приведены данные о растворимости или о коэффициентах активности в водных растворах серной кислоты следующих нитросоединений; нитробензол (0-99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>1-5</sup>, о-нитрохлорбензол (71-99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>4,5</sup>, м-нитробензол (83-98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>4</sup>, п-нитрохлорбензол (69-99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>4,5</sup>, о- и м-нитротолуолы (69 - 92%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>4</sup>, п-нитротолуол (69-92%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>4,5</sup>, 2,4-динитротолуол (70-100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>5</sup>, 2,4-динитрохлорбензол (71-100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>2,5</sup>, нитроанилины<sup>6,7</sup>, м- и п-нитрофенолы (0-80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>2,8</sup>, и тринитрофенол (0-100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>9</sup>. Кроме того имеются некоторые данные о растворимости нитросоединений в водных растворах  $\text{HCl}$ <sup>10</sup> и  $\text{HNO}_3$ <sup>11</sup>. Все эти данные показывают, что по мере роста концентрации минеральных кислот растворимость нитросоединений увеличивается, хотя они в этих средах находятся практически только в виде не-протонизованной формы.

В настоящей работе измерены растворимости о- и п-нитрохлорбензолов, п-нитротолуола и 2,4-динитрохлорбензола в водных растворах серной кислоты (0-74%). Для нитрометана измерялись значения коэффициента распределения между н-гептаном и водными растворами серной кислоты (0-83%).



## Экспериментальная часть

Реактивы: Все растворы серной кислоты готовились весовым способом, исходя из концентрированной серной кислоты марки "о.ч.", концентрация которой была установлена весовым титрованием по  $\text{HgO}$ .

Нитрометан встряхивался трижды с 30%-ным раствором  $\text{NaHSO}_3$  (20% от объема нитрометана), промывался 5%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и трижды дистиллированной водой. После этого препарат сушился над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегонялся. Был получен продукт с  $n_D^{20} = 1,3812$ .

Продажный продукт н-гептана (эталонный) очищался по методике описанная в монографии<sup>12</sup>. Собиралась фракция н-гептана с т.к.  $98,20-98,34^\circ\text{C}$  ( $760 \text{ mmHg}$ ).

п-Нитрохлорбензол, п-нитротолуол, и 2,4-динитрохлорбензол (все марки "ч") очищались перекристаллизацией из этилового спирта и имели т.п.  $83,7-84,1^\circ\text{C}$ ,  $51,8-52,0^\circ\text{C}$  и  $49,4-51,3^\circ\text{C}$  соответственно. о-Нитрохлорбензол ("ч") перекристаллизовался из смеси этилового спирта с водой и имел после этого т. п.  $31,4 - 31,7^\circ\text{C}$ .

Определение растворимости: Растворение исследуемых веществ производилось в термостатированной аппаратуре ( $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) описанной в работе 8.

Для каждого исследованного соединения, взятого в большом избытке, определялось время (2-3 часа), необходимое для получения насыщенного раствора в водной серной кислоте. Полученный насыщенный раствор быстро отсасывался от твердого осадка через стеклянный фильтр № 3. Концентрация исследуемого вещества в насыщенном растворе определялась спектрофотометрически. При этом использовались значения молярного коэффициента поглощения соответствующего нитросоединения, измеренные предварительно в растворе серной кислоты той же концентрации.



В табл. I приведены полученные данные о растворимости о- и п-нитрохлорбензолов, п-нитротолуола в водных растворах серной кислоты при 25°C.

Табл. I.

Растворимость исследованных нитросоединений в серной кислоте при 25°C.

| % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Растворимость<br>г-моль/л | % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Растворимость<br>г-моль/л |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| п-нитрохлорбензол                |                           | 2,4-динитрохлорбензол            |                           |
| 0                                | 1,30·10 <sup>-3</sup>     | 0                                | 1,74·10 <sup>-3</sup>     |
| 4,95                             | 1,29·10 <sup>-3</sup>     | 5,78                             | 1,73·10 <sup>-3</sup>     |
| 12,00                            | 1,11·10 <sup>-3</sup>     | 12,11                            | 1,78·10 <sup>-3</sup>     |
| 19,95                            | 0,775·10 <sup>-3</sup>    | 20,06                            | 2,08·10 <sup>-3</sup>     |
| 30,20                            | 1,00·10 <sup>-3</sup>     | 30,39                            | 3,25·10 <sup>-3</sup>     |
| 39,81                            | 1,61·10 <sup>-3</sup>     | 40,30                            | 5,35·10 <sup>-3</sup>     |
| 49,41                            | 2,29·10 <sup>-3</sup>     | 49,43                            | 10,15·10 <sup>-3</sup>    |
| 60,26                            | 5,00·10 <sup>-3</sup>     | 60,18                            | 21,00·10 <sup>-3</sup>    |
| 69,44                            | 6,90·10 <sup>-3</sup>     |                                  |                           |
| 74,07                            | 8,32·10 <sup>-3</sup>     |                                  |                           |
| о-нитрохлорбензол                |                           | п-нитротолуол                    |                           |
| 0                                | 3,37·10 <sup>-3</sup>     | 0                                | 2,20·10 <sup>-3</sup>     |
| 5,07                             | 3,18·10 <sup>-3</sup>     | 4,82                             | 2,12·10 <sup>-3</sup>     |
| 12,31                            | 2,80·10 <sup>-3</sup>     | 11,95                            | 1,75·10 <sup>-3</sup>     |
| 19,99                            | 2,60·10 <sup>-3</sup>     | 22,53                            | 1,17·10 <sup>-3</sup>     |
| 30,25                            | 2,51·10 <sup>-3</sup>     | 33,13                            | 1,41·10 <sup>-3</sup>     |
| 43,32                            | 4,32·10 <sup>-3</sup>     | 45,08                            | 2,8·10 <sup>-3</sup>      |
| 55,24                            | 7,50·10 <sup>-3</sup>     | 55,55                            | 4,9·10 <sup>-3</sup>      |
| 64,93                            | 12,07·10 <sup>-3</sup>    | 65,35                            | 7,85·10 <sup>-3</sup>     |

Определение коэффициента распределения: При определении коэффициента распределения (D) нитрометана между н-гептаном и водными растворами  $H_2SO_4$  использовалась та же аппаратура, что в экспериментах по определению растворимости<sup>8</sup>. Температура поддерживалась в пределах  $20,0 \pm 0,1^\circ C$  и коэффициенты распределения нитрометана были получены по методике "Б", описанной подробно в нашей предыдущей работе<sup>8</sup>. Время необходимое для достижения равновесного распределения нитрометана между двумя несмешивающимися фазами было в пределах 60 – 100 мин.

Табл. 2.

Коэффициенты распределения нитрометана между п-гептаном и водными растворами  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$ .

| % $H_2SO_4$ | D · 10 <sup>-2</sup> |
|-------------|----------------------|
| 0           | 6,35                 |
| 11,14       | 6,42                 |
| 29,26       | 6,30                 |
| 39,40       | 6,00                 |
| 43,14       | 5,65                 |
| 49,01       | 4,40                 |
| 59,50       | 4,00                 |
| 63,22       | 3,52                 |
| 66,63       | 3,30                 |
| 69,85       | 3,19                 |
| 71,56       | 2,68                 |
| 73,29       | 2,58                 |
| 75,31       | 2,61                 |
| 79,36       | 2,25                 |
| 83,73       | 1,64                 |

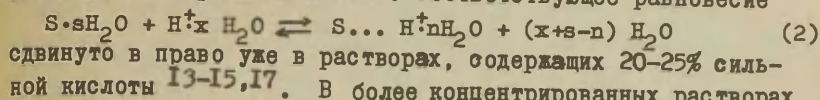
В табл. 2 приведены полученные значения коэффициента распределения

$$D = \frac{[CH_3NO_2] \text{ в н-гептане}}{[CH_3NO_2] \text{ в водной кислоте}} \quad (I)$$

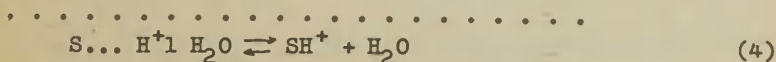
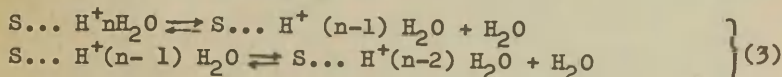
нитрометана между н-гептаном и водными растворами серной кислоты.

# Обсуждение полученных результатов

В работах I3-I5 выдвинута точка зрения, согласно которой нитрометан и 2-нитропропан образуют комплексы в водных растворах минеральных кислот. Соответствующее равновесие



сдвинуто вправо уже в растворах, содержащих 20-25% сильной кислоты I3-I5, I7. В более концентрированных растворах серной кислоты комплексы  $S \dots H^+ nH_2O$  постепенно дегидратируются до  $SH^+$  по мере уменьшения активности воды в системе вода - серная кислота:



К такой же точки зрения (2), (3), (4), пришли и Хегфелдт и Лейфер I6 при интерпретации данных Гаммета и Чепмена I о растворимости нитробензола в системе вода-серная кислота. В области 0-79%  $H_2SO_4$  они получили для нитробензола значения  $n=3$  и  $n=1$  (2).

В более концентрированных растворах серной кислоты активность воды падает, что приводит к уменьшению числа  $n$  молекул  $H_2O$  в комплексах  $S \dots H^+ nH_2O$ . Следовательно, эти комплексы становятся более полярными и было бы естественно ожидать, что их растворимость увеличивается. Это и наблюдается в действительности (см. табл. I и 2). Образование комплексов  $S \dots H^+ nH_2O$  между нитросоединениями  $S$  и гидратированным протоном не ведет к резкому уменьшению соответствующего коэффициента активности  $f_s$  (см. рис. I и 2), как этого можно было бы ожидать I7. В качестве причины такого положения можно рассматривать т.н. эффект "высаливания" исследуемых соединений растворами серной кислоты от 0 до 40%  $H_2SO_4$ , компенсирующей ожидаемое уменьшение значений  $f_s$  (см. рис. I и 2). Однако физическая природа упомянутого эффекта "высаливания" в настоящее время не вполне ясна. Не исключено, что в основном это связано с работой образования в растворе дырки молекулярного размера I8, I9

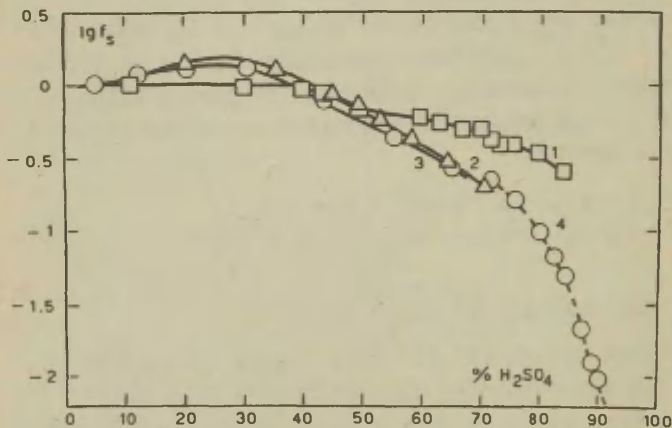


Рис. I. Зависимость коэффициентов активности нитросоединений от состава системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . 1 - нитрометан, 2 - нитробензол по данным работы I, 3 - о-нитрохлорбензол, 4 - о-нитрохлорбензол по данным работы 5. (Значения коэффициента активности для нитрометана определялись по формуле

$$f_s = \frac{D_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{D_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \text{где } D_{\text{H}_2\text{O}} - \text{коэффициент распределения нитрометана между н-гептаном и воды, и } D_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \text{коэффициент распределения нитрометана между н-гептаном и водными растворами серной кислоты. Для остальных нитросоединений коэффициент активности определялся по растворимости;}$$

$f_s = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{H}_2\text{SO}_4}}, \quad \text{где } S_{\text{H}_2\text{O}} \text{ и } S_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \text{растворимости нитросоединения в воде и кислоте соответственно).}$

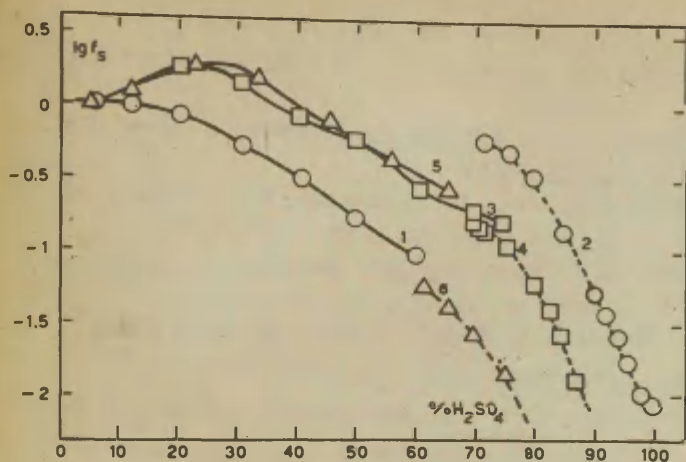


Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности нитро-соединений от состава системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ . 1 - 2,4-динитрохлорбензол, 2 - 2,4-динитрохлорбензол по данным работы 5, 3 - п-нитрохлорбензол, 4 - п-нитрохлорбензол по данным работы 5, 5 - п-нитротолуол, 6 - п-нитротолуол по данным работы 5.

### Выводы

1. Измерены растворимости о-нитрохлорбензола (0-64,93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), п-нитрохлорбензола (0-74,07%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), п-нитротолуола (0-65,35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и 2,4-динитрохлорбензола (0-60,18%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в водных растворах серной кислоты при 25°C.
2. Определены значения коэффициента распределения нитрометана между н-гептаном и водными растворами серной кислоты (0-83,73%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
3. Образование комплексов  $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$  в пределах концентрации серной кислоты от 5 до 40% не ведет к уменьшению соответствующих значений коэффициентов активности (рис. 1 и 2), как можно было бы ожидать.

## Л и т е р а т у р а

1. L.P. Hammett, R.P. Chapman, J. Am. Chem. Soc., 56, 1282 (1934).
2. J.C.D. Brand, A.W.P. Iarvie, W.C. Horning J. Chem. Soc., 1959, 3844.
3. Е.М. Arnett, С.У. Wu, J.N. Anderson, R.D. Bushic, J. Am. Chem. Soc., 84, 1674 (1962).
4. С.Г. Рыклис, М.П. Высоцкая, Изв. Киевского политехнического ин-та 29, I, I43 (1960).
5. Ж.Е. Грабовская, М.И. Винник, Ж.Ф.Х. 40, 2272 (1966).
6. R.H. Boyd, J. Am. Chem. Soc., 85, 1555 (1963).
7. Ю.Л. Халдна, Х.Э. Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та 3, вып. I, I43 (1966).
8. Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, 4, вып. I (1967).
9. А.Г. Горст, Химия и технология нитросоединений, Москва 1940, стр. 262.
10. Т.И. Романцова, Ж.Ф.Х. 38, 27II (1964).
11. J. Knox, M.B. Richards, J. Chem. Soc., 115, 508 (1919).
12. А. Вайсберг, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд. Иностран. лит., Москва 1958, стр. 279.
13. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Х.Э. Лаанесте, Р.К. Пюсс, Ж.Ф.Х., 37, 863 (1964).
14. Ю.Л. Халдна Р.К. Пюсс, Ж.Ф.Х., 38, 2807 (1964).
15. Ю.Л. Халдна, Р.К. Пюсс, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, 2, вып.4, 9I (1965).
16. E. Högfeld, L. Leifer, Arkiv. Kemi., 25, 285 (1962).
17. Ю.Л. Халдна, Т.К. Родима, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, 3, вып. I, I69 (1966).



18. F.A. Long, W.F. McDevitt, Chem. Rev., 51, N<sup>o</sup> 1, 119(1952).
19. N.C. Deno, Ch. Spink, J. Phys. Chem., 67, 1347 (1963).

A Study of the Solubilities of Some  
Nitro-compounds in the System  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

T. Rodima, U. Haldna  
Department of Chemistry, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received February 20, 1966.

S u m m a r y

The solubilities of o-nitrochlorobenzene, p-nitrochlorobenzene, p-nitrotoluene and 2,4-dinitrochlorobenzene in the system  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  have been determined at different concentrations of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (see Table 1).

The distribution ratio of nitromethane between n-heptane and aq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0-83,7%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) has been determined at  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (see Table 2).

It was found that the formation of complexes  $\text{S} \dots \text{H}^+\text{nH}_2\text{O}$  in the region 5 + 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do not cause a decrease in activity coefficient ( $f_{\text{S}}$ ) values as one may expect.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА  
С *N*-АЛКИЛАМИНОМЕТАКРИЛАТАМИ

Э.И.Аблякимов, К.А.Макаров

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 13 июля 1966<sup>\*)</sup>

Известно, что алкиламинометакрилаты (ААМА) не полимеризуются в присутствии перекиси бензоила (ПБ) / 1,2 /. Это позволяет предполагать наличие взаимодействия между ПБ и ААМА, приводящего к быстрому израсходыванию перекиси. Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия ПБ с *N*-диэтил- и *N*-диметиламиноэтилметакрилатами (ДЭАЭМА и ДМАЭМА) .

Кинетика распада ПБ под влиянием ДЭАЭМА изучалась в условиях изменения концентрации перекиси или амина, а также при различных температурах. Распад ПБ под влиянием ДМАЭМА изучался только в условиях изменения температуры. Все опыты проводилились в атмосфере азота в среде стирола.

Содержание свободной перекиси определялось йодометрическим способом в среде диметилформамида (ДМФ). Титрование йода производилось 0,1*N* раствором тиосульфата натрия в 70% водном ДМФ. Использование ДМФ позволяло вести титрование в гомогенных условиях. Предварительно было установлено, что ДМФ в отсутствии амина при комнатной температуре не вызывает заметного распада ПБ.

На основе данных кинетики графическим методом определены кинетические порядки по компонентам (рис.1) и значения энергии активации (рис.2). Порядок по перекиси и по амину оказался равным единице. Энергия активации для системы ПБ:ДЭАЭМА составляет  $10,2 \pm 0,2$  ккал/моль, а для системы ПБ:ДМАЭМА —  $9,8 \pm 0,2$  ккал/моль. В таблице 1 приведены значения констант скоростей ( $K_d$ ), энергий активации ( $E_d$ ) и предэкспонент ( $A$ ) для обеих систем.

Результаты исследования показывают, что с увеличением размеров алкильных групп при азоте незначительно возрастает энергия активации и значительно уменьшается предэкспонента.

\*Задержка с публикацией этого сообщения произошла по вине редакции (Редколлегия)

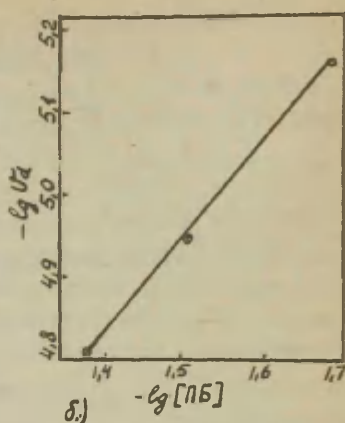
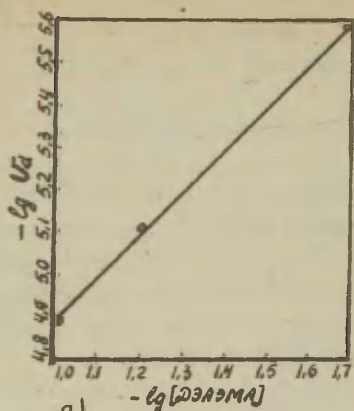


Рис.1. Зависимость скорости распада ПБ от:  
 а. концентрации ДЭАЭМА / 50 °С,  $[ПБ] = 2,06 \cdot 10^{-2}$  моль/л/  
 б. концентрации ПБ / 40 °С,  $[ДЭАЭМА] = 0,103$  моль/л.

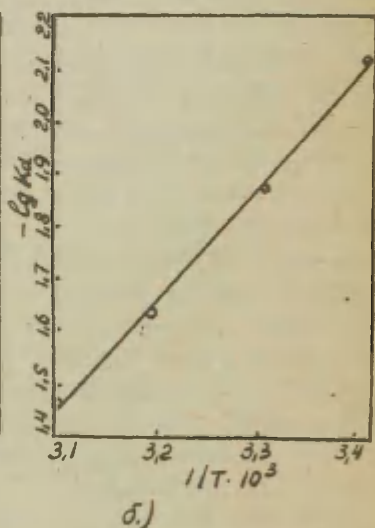
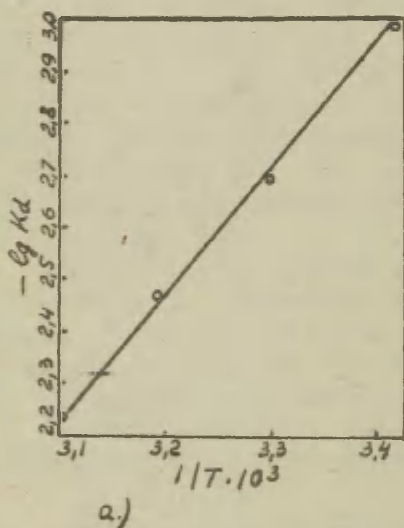


Рис.2 Зависимость  $-lg K_a$  от  $1/T$ :  
 а. ПБ:ДЭАЭМА, б. ПБ:ДМАЭМА.

Таблица I

Значения  $K_d$ ,  $E_d$  и  $A$ 

| Система*   | $K_d \cdot 10^{-3}$ |      |     |      | $E_d$<br>ккал/моль | $A \cdot 10^{-4}$ |
|------------|---------------------|------|-----|------|--------------------|-------------------|
|            | 20°                 | 30°  | 40° | 50°  |                    |                   |
| ПБ: ДЗАЭМА | 1,05                | 2,1  | 3,4 | 5,9  | 10,2 $\pm$ 0,2     | 5,2 $\pm$ 0,1     |
| ПБ: ДМАЭМА | 7,6                 | 12,6 | 23  | 33,8 | 9,8 $\pm$ 0,2      | 17,5 $\pm$ 0,3    |

\* Обе рассмотренные системы, как было установлено на стироле, способны инициировать радикальную полимеризацию винильных мономеров.

## Литература

1. Rehberg, Faucette, J. Am. chem. Soc., 71, 3164, (1949)
2. P. Longi, E. Pellino, chim. ind., 46, Nr. 2, (1964)

REAKTION OF THE BENZOYLE PEROXIDE  
WITH N -ALKYLAMINOMETHACRILATES

E.I.Ablyakimov, K.A.Makarov

Leningrad Institute of Technology

Received July 13, 1966.

SUMMARY

THE kinetics of the reaction of benzoile peroxide with N-dimethyl- and N-diethylaminoethylmethacrilates has been studied in the styrene medim in the range at the temperature from 20 to 50°0 the yodometric method.

The second order rate constants for thes reaction were calculated and the respective activation energies a mell. The results obtained are presented in the table 1 (see the russian text)



# КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДОВ С ПИНАКОЛИНОМ

К. Хиннов, А. Туулметс  
Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 20 декабря 1966г

Одним из нас была исследована кинетика реакций метил-, этил-, изопропил-, н-бутил- и изобутилмагнийбромидов с пинаколином<sup>1-3</sup>. Несколько позже были опубликованы данные о кинетике реакции н-пропилмагнийбромида с пинаколином<sup>4</sup>. На основании данных, полученных в случае первых пяти алкилрадикалов, были высказаны некоторые предположения о количественной зависимости реакционной способности реактива Гриньяра от строения алкилрадикала.<sup>1</sup>

В настоящей работе, которая является продолжением упомянутой серии исследований, изучались реакции втор-бутил-, трет-бутил- и  $\beta$ -фенилэтилмагнийбромидов, а также втор-бутилмагнийхлорида с пинаколином.

При выборе радикалов в изучаемых соединениях мы имели ввиду расширение диапазона структурных эффектов как в смысле стерических так и индукционных влияний. Действительно, среди ранее изученных нами алкилов в реактиве Гриньяра не было радикалов с такими значительными стерическими и положительными индукционными эффектами, как втор- и трет.бутилы, а  $\beta$ -фенилэтилрадикал является единственной изученной электроотрицательной группой в этом ряду<sup>5</sup>.

## Экспериментальная часть

Кинетика реакции изучалась разработанным нами термографическим методом<sup>6,2</sup> в псевдомолекулярных условиях

в диэтиловом эфире при температуре 20°C. Константы скорости реакций трет-бутилмагнийбромида и втор-бутилмагнийхлорида не поддавались точному измерению этим методом вследствие большой скорости. Величины бимолекулярных констант скоростей реакций этих соединений с пинаколином были оценены как около 1,0 и 2,4 л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup> соответственно. Результаты исследования кинетики реакций втор-бутил- и β-фенилэтилмагнийбромидов представлены в таблице I.

Таблица I  
Результаты кинетических измерений

| Радикал в алкилмагний-бромиде | Концентрация реактива Гриньяра (моль/л.) * | k <sub>I</sub> (сек <sup>-1</sup> ) | k <sub>II</sub> (л.моль <sup>-1</sup> .сек <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| Втор-бутил                    | 0,050                                      | 0,0294                              | 0,61   |
|                               | 0,077                                      | 0,0790                              | 1,03   |
|                               | 0,114                                      | 0,1120                              | 0,98   |
|                               | 0,131                                      | 0,0810                              | 0,62   |
|                               | 0,173                                      | 0,0117                              | 0,68   |
|                               |  |                                     | 0,87 ± 0,18 **)  |
| β-Фенил-этил                  | 0,037                                      | 0,0040                              | 0,109  |
|                               | 0,084                                      | 0,0072                              | 0,086  |
|                               | 0,089                                      | 0,0077                              | 0,086  |
|                               | 0,097                                      | 0,0080                              | 0,083  |
|                               | 0,145                                      | 0,0088                              | 0,061  |
|                               | 0,153                                      | 0,0092                              | 0,060  |
|                               |  |                                     | 0,091 ± 0,010 ***)   |

\*) Предполагается как и ранее<sup>I-4</sup>, что реактив Гриньяра является димерным

\*\*\*) В промежутке концентрации 0-0,12M

\*\*\*\*) В промежутке концентрации 0-0,10 M

Относительные выходы продуктов реакции были определены методом газо-жидкостной хроматографии. Эксперименты прово-

дились так, как было описано ранее<sup>2</sup>, в тех же условиях, что и кинетические измерения.

За выход реакции восстановления был принят выход пинаколинового спирта, за выход енолизации — сумма выходов пинаколина и продуктов альдолизации. В случае реакций втор- и трет.-бутилсоединений не удалось обнаружить продуктов реакции присоединения, а при втор-бутилмагний-хлориде и трет.-бутилмагнийбромиде продукты альдолизации не образовались в измеряемых количествах. В случае  $\beta$ -фенилэтилмагнийбромида были обнаружены заметные количества продуктов реакции присоединения, однако методом газо-жидкостной хроматографии нам не удалось полностью разделить продукты присоединения, альдолизации и реакции Вюрца, частично протекающей при образовании реактива Гриньяра. Поэтому для  $\beta$ -фенилэтилмагнийбромида был количественно определен только выход реакции восстановления при помощи внутреннего эталона (анизол).

Результаты исследования продуктов реакций представлены в таблице 2.

### Обсуждение результатов

Количественные данные реакций втор-бутилмагнийбромида и хлорида согласуются с найденным недавно правилом<sup>4</sup>, согласно которому как суммарная так и парциальные константы скоростей параллельных реакций Гриньяра с кетоном уменьшаются в ряду  $Cl > Br > I$ .

С другой стороны, наши данные опровергают предложенное на основе только одного примера и обобщенное на этой основе предположение<sup>7</sup>, что, в отсутствии реакции присоединения, относительные выходы реакций восстановления и енолизации не зависят от типа галогена.

Практическое отсутствие продуктов реакции присоединения в случае втор- и трет-бутилрадикалов в реактиве Гриньяра и большие, чем в случае других алкилов, суммарные константы скорости, еще раз показывают, что протека-

Таблица 2

## Выходы параллельных реакций

| Реактив<br>Гриньяра                 | Выходы реакций |            |
|-------------------------------------|----------------|------------|
|                                     | Восст.         | Енол.      |
| Втор-бутил-<br>магнийбромид         | 23,3           | 76,7       |
|                                     | 18,3           | 81,7       |
|                                     | 19,6           | 80,4       |
|                                     | 23,2           | 76,8       |
|                                     | 18,7           | 81,3       |
|                                     | 23,1           | 76,9       |
|                                     | 21 $\pm$ 2     | 79 $\pm$ 2 |
| Втор-бутил-<br>магнийхлорид         | 31,2           | 68,8       |
|                                     | 35,5           | 64,5       |
|                                     | 33             | 67         |
| Трет-бутил-<br>магнийбромид         | 26,2           | 73,8       |
|                                     | 35,6           | 64,4       |
|                                     | 35,5           | 64,5       |
|                                     | 30,5           | 69,5       |
|                                     | 32 $\pm$ 3     | 68 $\pm$ 3 |
| $\beta$ -Фенилэтил-<br>магнийбромид | 60,2           | мало       |
|                                     | 60,3           | —"         |
|                                     | 56,4           | —"         |
|                                     | 59 $\pm$ 2     |            |

ние реакций восстановления и енолизации вовсе не зависит от степени протекания реакции присоединения, как это часто предполагалось<sup>7,8</sup> при объяснении механизма реакции Гриньяра, а выходы продуктов определяются со-

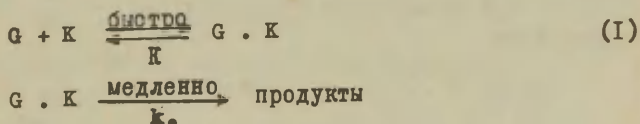
отношением скоростей параллельных реакций. Их константы скорости независимы друг от друга и определяются различными структурными факторами, как уже показано в<sup>I</sup>.

В этой же работе<sup>I</sup>, на основании данных для пяти алкил-магнийбромидов, были предложены корреляционные уравнения для вычисления констант скоростей всех трех параллельных реакций с пинаколином. Небезынтересно отметить, что предсказанные при помощи этих уравнений константы скоростей и относительные выходы параллельных реакций качественно согласуются с результатами, полученными в настоящей работе, однако в количественном отношении есть существенные различия между вычисленными и найденными величинами, особенно в случае трет-бутилмагнийбромида. Вероятно, предложенные в работе<sup>I</sup> корреляционные уравнения нуждаются в уточнении с учетом новых экспериментальных данных.

Бимолекулярные константы скоростей реакций в нашей работе были вычислены на основании приближенно линейной зависимости псевдомономолекулярной константы скорости от концентрации реактива Гриньяра в некотором промежутке малых концентраций (см. таблица I). При более высоких концентрациях реактива Гриньяра наблюдаются отклонения от линейной зависимости, как это видно, например, на рисунке I.

Такие отклонения наблюдались в случае всех алкилмагнийгалогенидов<sup>1-4</sup>. Ранее это было нами объяснено уменьшением активности реактива Гриньяра вследствие возрастающей ассоциации реактива при повышении его концентрации<sup>2</sup>.

Учитывая работы Смита<sup>9,10</sup>, нам кажется возможным объяснить наблюдаемую зависимость константы скорости от концентрации схемой<sup>10</sup>



где  $G$  - реактив Гриньяра и  $K$  - кетон.



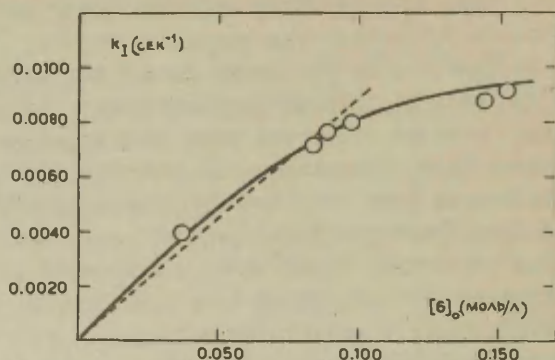


Рис. I. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости реакции  $\beta$ -фенил-этилмагнийбромид с пинаколином от концентрации реактива Гриньяра.

В пользу такой схемы говорит еще тот факт, что на всех наших термограммах реакций алкилмагнийгалогенидов с пинаколином (эта работа и<sup>I-4</sup>) наблюдался небольшой, но резкий скачок температуры в самом начале реакции.

Легко увидеть, что из такой схемы механизма реакции следует нелинейная зависимость псевдомолекулярной константы скорости от концентрации:

$$k_I = \frac{k_0 [G]}{[G] + \frac{1}{K}} \quad (2)$$

которая при малых концентрациях ( $[G] \ll 1/K$ ), сводится к линейной

$$k_I = k_0 K [G] \quad (3)$$



где  $K = \frac{[GK]}{[G][K]}$ .

Обработка наших данных на основании этих формул дала результаты, приведенные в таблице 3. Для сравнения там же приведены данные Смита<sup>10</sup>, относящиеся к системе, несколько различной от нашей. Оказывается, что константа равновесия координации кетона с алкилмагнийбромидом очень мало зависит от алкила, несмотря на то, что втор-бутил- и  $\beta$ -фенилэтилрадикалы являются как в стерическом, так и в индукционном отношении крайне противоположными. Тем не менее, также существенные различия в кетоне не вызывают резкого изменения величины  $K$ .

Таблица 3

Результаты обработки кинетических данных  
(Реакция с пинаколином, этиловый эфир, 20°C)

| Алкилмагний-<br>бромид    | $k_0$ | $K$                 | $k_0 K$ | $k_{II}^*$ | $\frac{k_{II}}{k_0 \cdot K}$ |
|---------------------------|-------|---------------------|---------|------------|------------------------------|
| Втор-бутил-               | 0,313 | 4,1 $\pm$ 1,3       | 1,28    | 0,87       | 0,68                         |
| $\beta$ -Фенилэтил-       | 0,022 | 5,8 $\pm$ 1,8       | 0,128   | 0,091      | 0,71                         |
| Метил <sup>10</sup> - **) | 0,011 | 12,4 <sup>***</sup> | 0,136   | 0,064      | 0,62                         |

\*) на основании линеаризации

\*\*) с 2,4-диметил-4'-метилмеркаптобензофеноном, этиловый эфир, 25°C.

\*\*\*) с предположением димерности реактива Гриньяра

Из таблицы 3 видно также, что значения  $k_{II}$ , найденные линеаризацией данных при небольших концентрациях, заметно отличаются от точных значений

$$k_{II} = k_0 \cdot K$$

Однако относительная погрешность, по-видимому, не зависит от  $k_0$  и мало зависит от изменения  $K$  (см. последнюю колонку в таблице 3), вследствие чего результаты этой и предыдущих работ<sup>1-4</sup> между собой вполне сравнимы.

## В ы в о д ы

1. Количественно изучены кинетика и выходы продуктов реакций втор-бутил-, трет-бутил- и  $\beta$ -фенилэтил-магниибромидов и втор-бутилмагнийхлорида с пинаколином.

2. Установлены некоторые новые факты, говорящие в пользу представлений, согласно которым в реакции Гринья-ра медленной мономолекулярной стадии образования продуктов предшествует быстрая равновесная координация кетона с реактивом Гриньяра. Константа этого равновесия, по-видимому, мало зависит от алкила в реактиве Гриньяра.

## Л и т е р а т у р а

1. А.В. Туулмете, этот сборник, I вып. I, 89 (1964).
2. А.В. Туулметс, там же, I вып. I, 196 (1964).
3. А.В. Туулметс, там же, I, вып. I, 220 (1964).
4. А.В. Туулметс, А.Э. Пильт, там же, 2, вып. 4, 68 (1965).
5. В.А. Пальм, Усп. химии, 30, 1069 (1961).
6. А.В. Туулметс, Кинетика и катализ, 5, 71 (1964).
7. D.O. Cowan, H.S. Mosher, J. Org. Chem., 27, 1 (1962).
8. R. Hamelin, Bull. Soc. Chim. 1961, 915.
9. S.G. Smith, Tetrahedron Letters, 7, 409 (1963).
10. S.G. Smith, G. Su, J. Am. Chem. Soc., 86, 2750 (1964).

Kinetics of the Reaction of Some Alkylmagnesium  
Halides with Pinacolone.

K.Hinnov, A.Tuulmets  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received December 20, 1966.

S u m m a r y

The kinetics and yields of the products of the reactions of sec-butyl-, tert-butyl- and  $\beta$ -phenylethylmagnesium bromide and sec-butylmagnesium chloride with pinacolone have been investigated quantitatively in diethyl ether at 20°C. The thermogravimetric technique<sup>6</sup> and gas-liquid chromatography were employed.

The nonlinear mutual dependence between the pseudounimolecular rate constant and the Grignard compound (fig.1) observed also by Smith<sup>10</sup>, and other facts are consistent with the proposed reaction-scheme (1) which includes a rapid coordination equilibrium between the Grignard reagent (G) and ketone (K) followed by a slow formation of reaction products.

Then the first-order rate constant may be expressed by eq.2 which at low concentrations is reduced to eq.3.

The values of  $k_0$  and  $K$  of the reaction of sec-butyl- and  $\beta$ -phenylethylmagnesium bromide with pinacolone are presented in Table 3.

The data in Table 3 show that equilibrium constant  $K$  only slightly depends on the nature of alkyl in the Grignard compound. The values of the second-order rate

constants obtained by approximate linearization of the pseudounimolecular rate constant concentration dependence curve at low concentrations (this paper and earlier communications<sup>1-4</sup>) include a systematic but not too large error.

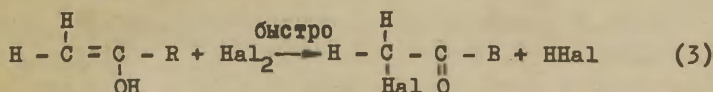
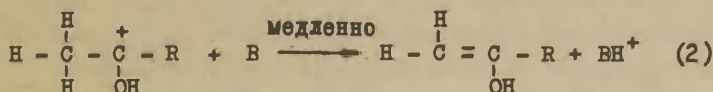
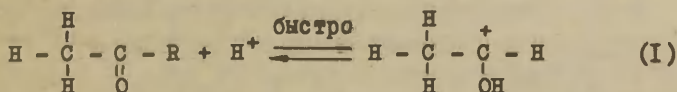
# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ АЦЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Д.Л.Халдна, Х.И.Куура

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 29 января 1967 г.

Кинетика реакции галогенирования ацетона изучалась во многих работах<sup>1-5</sup> и сейчас принята для галогенирования ацетона следующая схема<sup>6</sup>



В последнее время установлено, что ацетон, как и многие другие органические соединения, образует в водных растворах минеральных кислот комплексы с гидратированными протонами ( $\text{S} \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}$ )<sup>7,8,9</sup>.

Предложены две гипотезы для механизма реакции энוליзации кетонов:

I) в лимитирующей стадии реакции участвуют все протонизованные формы кетона, как  $\text{SH}^+$ , так и  $\text{S} \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}$ ; все эти формы реагируют со всеми имеющимися в растворе основаниями. В качестве основания B могут выступать и

молекулы воды, входящие в состав комплекса  $S...H^+nH_2O$ <sup>8,9</sup>.

2) В лимитирующей стадии реакции участвует только  $SH^+$  форма кетона, т.е. частицы, где избыточный протон связан с молекулой кетона ковалентной связью. Эта гипотеза отличается от вышеупомянутой общепринятой схемы только тем, что при вычислении относительной концентрации  $SH^+$  формы ( $[SH^+] / [S]_0$ ) должны быть приняты во внимание все равновесия с участием комплексов типа  $S...H^+nH_2O$ .

Исследование кинетики реакции бромирования ацетона в водных растворах серной кислоты не позволило дать однозначный ответ на вопрос, какая из этих гипотез лучше согласуется с экспериментом<sup>13</sup>. В настоящей работе мы задались целью получить ясный ответ на поставленный вопрос путем измерения кинетики той же реакции в водных растворах хлорной кислоты.

Можно легко показать, что в области небольших концентраций кислоты относительные концентрации всех протонизованных форм ацетона ( $SH^+$  и  $S...H^+nH_2O$ ) пропорциональны кислотности среды  $n_0$ <sup>7,10</sup> и поэтому обе гипотезы приводят к одинаковой зависимости наблюдаемой мономолекулярной константы скорости ( $k_I$ ) от свойств среды.

На рис. I представлены полученные нами значения  $\lg k_I$  в зависимости от функции кислотности  $H_0$ <sup>10</sup>. Следует только иметь в виду, что значения  $H_0 < -3$  по-видимому не отражают активности протонов в среде<sup>11</sup>. Однако использование значений  $H_0 \geq -2$  оправдано в случае реакции, в активированный комплекс которых входят молекулы воды, связанные с реагентом через водородные связи<sup>12</sup>. В области  $+1,2 \geq H_0 \geq -0,5$  зависимость  $\lg k_I$  от  $H_0$  является линейной с наклоном  $-0,97$ . При значениях  $-0,5 \geq H_0 \geq -3,0$  наклон зависимости уменьшается и в области  $-3,0 \geq H_0 \geq -5,4$  константа скорости реакции почти не зависит от концентрации хлорной кислоты. Начиная от  $H_0 \leq -5,4$  константа ско-



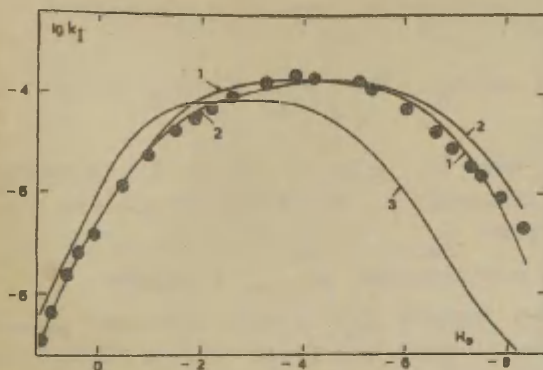


Рис. I. Зависимость  $\lg k_I$  от  $H_0$  для реакции бромирования ацетона в  $\text{HClO}_4$

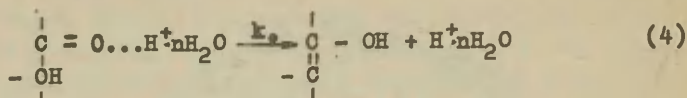
- — экспериментальные данные,
- 1 — кривая, вычисленная по уравнению (8),
- 2 — кривая, вычисленная по уравнению (15).
- 3 — зависимость  $\lg k_I$  от  $H_0$  для реакции бромирования ацетона в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

рости реакции бромирования ацетона в хлорной кислоте начинает уменьшаться.

Как видно из рис. I, зависимости  $\lg k_I$  от  $H_0$  для реакций бромирования ацетона в водных растворах серной и хлорной кислот в общих чертах аналогичные.

Рассмотрим применимость первой гипотезы для описания реакции бромирования ацетона в хлорной кислоте. При значениях  $+1,1 \geq H_0 \geq -0,5$  гипотеза применима хорошо, однако там невозможно установить, какая протонизованная форма принимает участие в лимитирующей стадии реакции эндолиза. В области  $-3,0 \geq H_0 \geq -5,4$  почти весь кетон существует в воде комплексов  $\text{S} \dots \text{H}^+ \text{mH}_2\text{O}$ . Поэтому

постоянство значений  $k_I$  в этой области может быть истолковано как результат мономолекулярного превращения



Поскольку там  $[S \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}] / [S]_0 \approx 1$ , то наблюдаемая константа скорости  $k_I$  может быть приравнена к истинной константе  $k_{o(n)}$ ;  $k_{o(n)} = k_1 = 1,41 \cdot 10^{-4}$ .

Используя это значение  $k_{o(n)}$  в области  $+1,1 \geq \text{H}_0 \geq -0,5$  получено для ацетона значение  $\text{pK}_\beta = -1,45$ . Другими методами в водных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для ацетона получены значения  $\text{pK}_\beta = -0,60 \pm 0,07$  и  $\text{pK}_\beta = -0,31 \pm 0,05$  соответственно<sup>9,13,14,15</sup>.

При вычислении  $\text{pK}$  в настоящей работе предполагалось, что в области  $+1,1 \geq \text{H}_0 \geq -0,5$  энолизация ацетона происходит главным образом согласно (4). Уменьшение значений  $k_I$  при  $\text{H}_0 \leq -5,4$  связано, по-видимому, со снижением относительной концентрации частиц  $[S \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}] / [S]_0$ , способных реагировать согласно (4). Такое снижение обусловлено значительным уменьшением активности воды в этих условиях<sup>16,17,18,19</sup>.

Однако в отличие от водных растворов серной кислоты, уменьшение значений  $k_I$  для данной реакции в водных растворах хлорной кислоты происходит в области концентраций кислоты, где наблюдаются изменения в ультрафиолетовых спектрах поглощения ацетона (начиная с 60%  $\text{HClO}_4$ , см. рис.2). Поэтому можно сопоставить зависимости

$$J_1 = \lg \frac{[S \dots \text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+]} \quad (5)$$

$$J_2 = \lg \frac{[S \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}], \text{ способных реагировать по (4)}}{[S \dots \text{H}^+ (n-z) \text{H}_2\text{O}] \text{ не способных реагировать по (4)}} \quad (6)$$

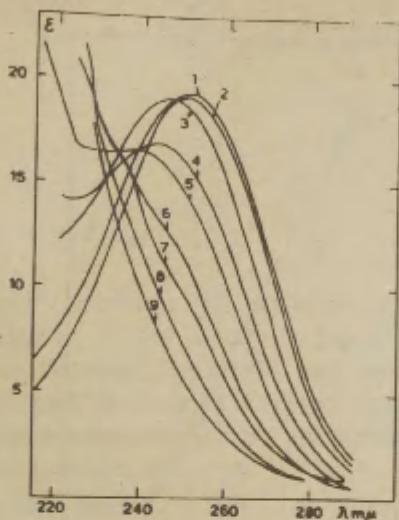


Рис.2. Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в водных растворах хлорной кислоты при темп.

$15,0 \pm 0,1^\circ\text{C}.$

|                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| 1 - 55,9% $\text{HClO}_4$ | 6 - 67,8% $\text{HClO}_4$ |
| 2 - 57,6% $\text{HClO}_4$ | 7 - 68,6% $\text{HClO}_4$ |
| 3 - 61,0% $\text{HClO}_4$ | 8 - 70,2% $\text{HClO}_4$ |
| 4 - 63,0% $\text{HClO}_4$ | 9 - 72,2% $\text{HClO}_4$ |
| 5 - 64,9% $\text{HClO}_4$ |                           |

от  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$  (см.экспериментальную часть). Из рисунка 3 видно, что эти зависимости весьма близки друг к другу и, следовательно, в первом приближении можно до-

пустить, что  $J_2 = \lg \frac{[S \dots \text{H}^+ 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+]}$  т.е. по (4) могут

реагировать еще частицы  $S \dots \text{H}^+ 2\text{H}_2\text{O}$ , в то время когда протонизованные частицы  $\text{SH}^+$  естественно не превращают-

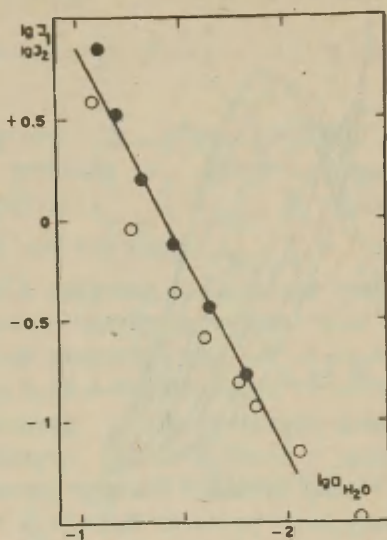


Рис.3. Зависимость значений  $\lg J_1$  (5) и  $\lg J_2$  (6) от  $\lg a_{H_2O}$

- -  $\lg J_1$
- -  $\lg J_2$

ся в знол по (4). Из зависимости  $\lg J_1$  от  $\lg a_{H_2O}$  получена соответствующая константа равновесия

$$K_{h2} = \frac{[S...H^+2H_2O]}{[SH^+] a_{H_2O}^2} = 710 \quad (7)$$

На основе вышеизложенного можно вычислить значения  $K_I$  для всех растворов хлосной кислоты в области 0,5 ÷ 72%  $HClO_4$ :

$$k_I = \frac{k_{o(n)}}{1 + \frac{K_\beta}{h_o} + \frac{1}{K_{h_2} \cdot a_{H_2O}^2}} \quad (8)$$

где  $K_\beta = 28,2;$   
 $K_{h_2} = 710;$   
 $k_{o(n)} = 1,41 \cdot 10^{-4}.$

Вычисленные согласно (8) значения  $k_I$  удовлетворительно согласуются с экспериментом (см. рис. I). Следовательно, первая гипотеза применима для описания зависимости  $k_I$  изучаемой реакции от свойств среды.

При рассмотрении вопроса о применимости второй гипотезы можно использовать значения  $\{[SsH_2O] + \sum_n [S...H^+nH_2O]\} / [SH^+]$ , полученные из спектрофотометрических данных. В области 67÷72%  $HClO_4$  мы имеем тогда

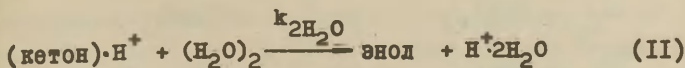
$$k_{I_{\text{выч.}}} = \frac{[SH^+]}{[S]_0} \left\{ k_{1H_2O} \cdot a_{H_2O} + k_{ClO_4^-} [ClO_4^-] \right\} \quad (9)$$

откуда  $k_{1H_2O} = 1,37 \cdot 10^{-5}$  и  $k_{ClO_4^-} < 0,2 \cdot 10^{-5}$  (сек<sup>-1</sup>, г-моль<sup>-1</sup>литр<sup>+1</sup>).

Однако в области 60÷67%  $HClO_4$

$$k_{I_{\text{эксп.}}} = \frac{[SH^+]}{[S]_0} \left\{ k_{1H_2O} \cdot a_{H_2O} + k_{ClO_4^-} [ClO_4^-] \right\} > 0 \quad (10)$$

Коррелируя выражение (10) с  $a_{H_2O}^2$  найдено значение  $k_{2H_2O} = 0,070$  для реакции



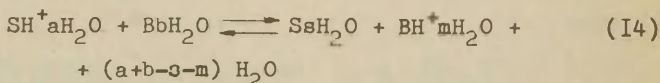
Оказалось, что для описания зависимости  $k_I$  от состава среды в области 60÷72%  $\text{HClO}_4$  необходимо аналогичным приемом ввести  $k_{3\text{H}_2\text{O}} = 0,248$ . С помощью найденных та-

ким путем значений  $k_{1\text{H}_2\text{O}}$ ,  $k_{2\text{H}_2\text{O}}$  и  $k_{3\text{H}_2\text{O}}$  вычислялось соотношение  $[\text{SH}^+]/[\text{S}]$  в области 0,5÷72%  $\text{HClO}_4$ . Полученные значения  $[\text{SH}^+]/[\text{S}]$  сопоставлялись с соответствующими значениями активности воды, что позволило определить следующие константы равновесия

$$K_{h_4} = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ 4\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+] a_{\text{H}_2\text{O}}^4} = 3300 \quad (12)$$

$$K_{h_2} = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+] a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = 710 \quad (13)$$

Приликая, что для реакции



$a+b-s-m \leq 0$  (В - ароматический амин, использованный при измерении функции кислотности  $\text{H}_0^{20,21}$ ), можно вычислить значения  $k_I$  на основе второй гипотезы для всех растворов хлорной кислоты 0,5 ÷ 72%:

$$k_I = \frac{k_{3\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3 + k_{2\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 + k_{1\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{K_a}{h_0} + K_{h_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4 + K_{h_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (15)$$

где  $K_a = 5 \cdot 10^4$ ;  $k_{3\text{H}_2\text{O}} = 0,248$ ;  
 $K_{h_4} = 3300$ ;  $k_{2\text{H}_2\text{O}} = 0,070$ ;  
 $K_{h_2} = 710$ ;  $k_{1\text{H}_2\text{O}} = 1,37 \cdot 10^{-3}$



и еще  $a + b = s + m$ .

Хотя полный переход протона к молекуле ацетона не описывается функцией кислотности  $H_0^{7,8,9,13}$ , использование величины  $h_0$  в (15) оправдано, так как образование  $S...H^+nH_2O$  формы кетона (до 20%  $HClO_4$ ) при  $a_{H_2O} \approx const.$  идет параллельно с ростом  $h_0$ . В концентрированных растворах кислоты (более 45%  $HClO_4$ ) влиянием члена  $\frac{K_a}{h_0}$  в выражении (15) можно пренебречь.

На рис. I наблюдается удовлетворительное совпадение между вычисленными по (15) значениями  $k_T$  и экспериментом. Следовательно и вторая гипотеза применима для описания зависимости  $k_T$  изучаемой реакции от свойств среды. Однако в случае применения первой гипотезы, число параметров, необходимых для вычисления  $k_T$  меньше, чем в случае применения второй гипотезы (соответственно 4 и 6 параметров). Это является серьезным аргументом в пользу первой гипотезы.

#### Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Ацетон марки "чда" был очищен по методике, описанной в работе <sup>13,22</sup> и имел темп. кип.  $56,2 - 56,3^\circ C$  и  $d_4^{20} = 0,7909$ .

Хлорная кислота очищалась дистилляцией в вакууме <sup>23</sup> (12 мм рт.ст.). Собиралась фракция с темп. кип.  $104-105^\circ C$  с содержанием 72,3%  $HClO_4$ .

Для приготовления растворов применялись дистиллированная вода и бром марки "чда". Концентрацией растворов хлорной кислоты устанавливались титрованием с 0,1 н. NaOH.

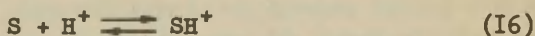
Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона  
в водных растворах  $HClO_4$ .

Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в водных растворах хлорной кислоты измерялись на спектрофотометре СФ-4 при темп.  $15,0 \pm 0,1^\circ C$  (толщина слоя раство-

ра I см). Все растворы ацетона готовились весовым методом непосредственно перед измерениями. Установлено, что в водных растворах хлорной кислоты до 62%  $\text{HClO}_4$  значения молярного коэффициента поглощения ацетона практически не зависят от концентрации хлорной кислоты. В более концентрированных растворах хлорной кислоты наблюдается уменьшение значений  $\epsilon$  в области 240–280 мкм (см. рис.2).

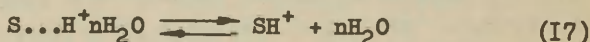
Из спектрофотометрических данных определялось соотношение концентрации непротонизованного основания к концентрации его протонизованной формы  $J = [\text{S}]/[\text{SH}^+]$  при разных концентрациях хлорной кислоты<sup>24</sup>.

Если допустить, что протонизация ацетона описывается уравнением



тогда можно сопоставить численные значения  $\lg \frac{[\text{S}]}{[\text{SH}^+]}$  с

функцией кислотности  $\text{H}_0$ . При этом обнаружено, что  $d \left( \lg \frac{[\text{S}]}{[\text{SH}^+]} \right) = 0,82 d \text{H}_0$ . Этот факт лишний раз указывает на неприменимость функции кислотности  $\text{H}_0$  для описания протонизации ацетона. Так в работах<sup>7,8,90</sup> показано, что в концентрированных растворах сильных кислот присоединение протона к молекуле ацетона идет по схеме



Принимая вычисленные значения  $\lg \frac{[\text{S}]}{[\text{SH}^+]} = \lg \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ n \text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+]}$

можно определить численное значение для  $n$  из зависимости  $\lg \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ n \text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+]}$  от  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$  (см.рис.3) что дает

$n = 2,0$  и  $K_{h2} = 710$  в области от 60 до 68%  $\text{HClO}_4$ .

# Спектры брома в водных растворах $\text{HClO}_4$ .

Ультрафиолетовые спектры поглощения брома (см.рис.4) в водных растворах хлорной кислоты измерялись на спектрофотометре СФ-4 при темп.  $15,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (толщина слоя раствора 1 см.). Все растворы брома готовились весовым методом непосредственно перед измерениями.

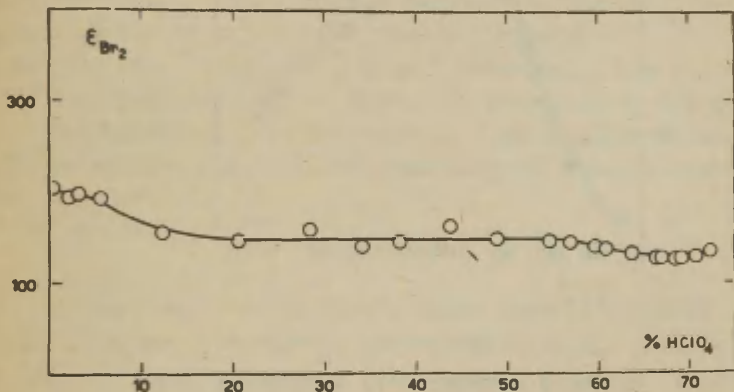


Рис.4. Молярные коэффициенты поглощения брома в водных растворах хлорной кислоты при  $\lambda = 390 \text{ мкм}$  при темп.  $15,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

При бромировании кетона образуются ионы  $\text{Br}^-$ . Поэтому проверялось, не происходит ли окисление  $\text{Br}^-$  в бром ( $\text{Br}_2$ ) в рассматриваемых растворах хлорной кислоты. Приготавлился  $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  раствор  $\text{KBr}$  в 72,3%  $\text{HClO}_4$ . В течение 90 мин. 9% ионов  $\text{Br}^-$  окислялись в  $\text{Br}_2$ . При добавлении  $\text{KBr}$  ( $3,29 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) к  $3,13 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  раствору брома в 71,8%  $\text{HClO}_4$  молярные коэффициенты поглощения брома ( $\epsilon_{\text{Br}_2}$ ) оказались стабильными во времени (90 мин.) и близкими к соответствующим значениям при отсутствии ионов  $\text{Br}^-$  (см.рис.5).

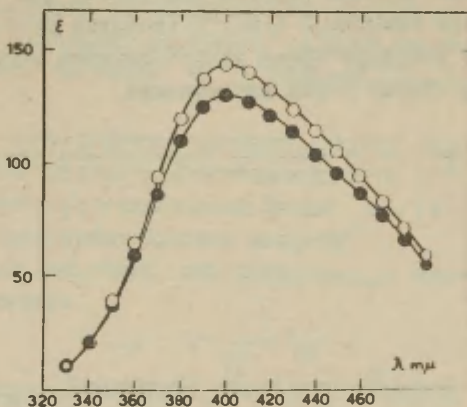


Рис.5. Молярные коэффициенты поглощения брома  
 ○ -  $3,13 \cdot 10^{-3}$  М раствор брома в 71,8%  $\text{HClO}_4$   
 ● - раствор содержащий  $3,13 \cdot 10^{-3}$  М брома и  $3,29 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{KBr}$  в 71,8%  $\text{HClO}_4$  90 мин. после приготовления раствора

#### Измерение скорости реакции бромирования ацетона .

Кинетика бромирования ацетона измерялась на спектрофотометре СФ-4 при темп.  $15,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  по убыли брома.

В результате каждого кинетического опыта получалась кривая изменения оптической плотности во времени при  $390 \text{ мкм}$ . Так как ацетон брался всегда в избытке ( $3 \div 300$  молей ацетона на один моль брома), то реакция имела практически нулевой порядок и кинетические кривые были близки к прямым. В условиях, где в ходе реакции концен-

трация кетона практически не меняется, наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции может быть вычислена с достаточной точностью по уравнению<sup>13,22</sup>

$$k_I = \frac{\Delta D}{\Delta \tau \cdot \epsilon_{Br_2} \cdot a} \quad (I8)$$

где  $a$  - начальная концентрация ацетона, ( $\Delta \tau = 0$ );  
 $\epsilon_{Br_2}$  - молярный коэффициент погашения брома в данном растворе  $HClO_4$ ,  $\Delta D / \Delta \tau$  - скорость уменьшения оптической плотности во времени. Если соотношение  $[кетон] / [Br_2] \leq 10$ , то  $\Delta D / \Delta \tau$  вычислялось при условии, что прореагировало не более 25% добавленного брома.

Полученные по (I8) значения  $k_I$  для реакции бромирования ацетона в водных растворах хлорной кислоты приведены в таблице I.

## В Ы В О Д Ы

1. Изучена кинетика бромирования ацетона в водной хлорной кислоте в интервале концентрации  $HClO_4$  от 0,5 до 72%.

2. Обсуждены две гипотезы о механизме реакции. На основе имеющихся данных нельзя однозначно решить вопрос о том, какая из этих гипотез согласуется или не согласуется с экспериментом. Но поскольку первая гипотеза требует введения четырех новых параметров, а вторая - шести, то некоторое предпочтение следует дать первой гипотезе.

Таблица I

Константы скорости для реакции бромирования ацетона  
в водных растворах хлорной кислоты при 15,0° С.

| % HClO <sub>4</sub> после<br>прибавления<br>ацетона | H <sub>0</sub> | lg k <sub>I</sub> |
|---|----------------|-------------------|
| 0,49  | +1,10          | -6,464            |
| 0,98  | +0,90          | -6,177            |
| 2,02  | +0,60          | -5,822            |
| 3,25  | +0,40          | -5,595            |
| 5,41  | +0,10          | -5,403            |
| 11,5  | -0,43          | -4,920            |
| 19,8  | -0,97          | -4,625            |
| 27,9  | -1,47          | -4,370            |
| 33,6  | -1,86          | -4,250            |
| 37,8  | -2,20          | -4,146            |
| 42,1  | -2,60          | -4,026            |
| 47,9  | -3,26          | -3,873            |
| 52,6  | -3,86          | -3,807            |
| 54,7  | -4,22          | -3,841            |
| 59,4  | -5,12          | -3,860            |
| 60,5  | -5,37          | -3,951            |
| 63,2  | -6,03          | -4,151            |
| 65,6  | -6,62          | -4,371            |
| 66,8  | -6,94          | -4,540            |
| 68,4  | -7,31          | -4,722            |
| 69,1  | -7,50          | -4,800            |
| 70,6  | -7,92          | -5,030            |
| 72,1  | -8,37          | -5,342            |



# Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. L e r w o r t h, J. Chem. Soc., 81, 1512 (1902),  
       ibid, 85, 30 (1904).
2. H.M. D a w s o n, J.S. C a r t e r, J. Chem. Soc.,  
       1926, 2282.
3. H.M. D a w s o n, C.R. H o s k i n s, J. Chem. Soc.,  
       1926, 2872, 3166.
4. E.D. H u g h e s, H.B. W a t s o n, E.D. Y a t e s,  
       J. Chem. Soc., 1931, 3318, ibid. 1927, 3065  
       ibid. 1929, 1945.
5. Ю.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а, Л.Э.И. Э р р е л и -  
       н е, В.А. П а л ь м, Реакционная способ-  
       ность органических соединений, Изд. Тартуско-  
       го гос. ун-та, Тарту, П, вып.2 (4), 194(1965).
6. О.А. Р е у т о в, Теоретические проблемы органиче-  
       ской химии, Изд. МГУ, Москва (1964), 625.
7. Ю.Л. Х а л д н а, Реакционная способность органи-  
       ческих соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та,  
       Тарту, I, вып. I, 184(1964).
8. В.А. П а л ь м, Ю.Л. Х а л д н а, А.И. Т а л ь в и к,  
       А.Э. М е й, Ж. физ. химии, 36, 2499(1962).
9. Ю.Л. Х а л д н а, Р.К. П ю с с, Ж. физ. химии, 38.  
       2807(1964).
10. К. Y a t e s, H. W a u, J. Am. Chem. Soc., 86, 5408(1964).
11. Ю.Л. Х а л д н а, Т.К. Р о д и м а, Реакционная  
       способность органических соединений, Изд.  
       Тартуского гос. ун-та, Тарту, II, вып. 2(8),  
       169(1966).
12. N.C. D e n o, Survey of Progress in Chemistry, Acad.  
       Press, N.Y., 2, 155(1964).
13. Ю.Л. Х а л д н а, Исследование основности ацетона,  
       канд. диссертация, Тартуский гос. ун-т, Тарту  
       1962 .

14. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667(1960).
15. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского ун-та, Тарту, III, вып.2(8),187(1966).
16. J.F. Bunnett, J.Am.Chem.Soc.,83,4956(1961).
17. J.N. Pearce, A.F. Nelson, J.Am.Chem.Soc., 55, 3075 (1933).
18. R.A. Robinson, O.J. Baker, Trans.Roy.Soc., N.Z.76, 256 (1946).
19. Ю.Л. Халдна, И.А. Коппель, Х.И. Куура Ж.физ.химии, 40,1657 (1966).
20. M.A. Paul, F.A. Long, Chem.Revs.57, 1 (1957).
21. А.И. Гельбштейн, Г.Г. Щеглова, М.И. Темкин, Ж.неорг.химии, I, 283 (1956).
22. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Х.Э. Лаанесте, Р.К. Пюсс, Ж.физ.химии, 38, 863(1964).
23. Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов, Чистые химические реактивы, гос. научно-техн. изд. хим. лит. Москва,(1955), стр.300-304.
24. Ю.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского гос.ун-та, Тарту, I, вып.2, 180(1964).

# Investigation of Kinetics of the Bromination of Acetone in Aqueous Solutions of Perchloric acid

U. L. Haldna, H.J. Kuura  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received January, 29, 1967

## S u m m a r y

The mechanism of the halogenation of acetone contains three well established steps (see (1),(2) and (3) in the Russian text). But it is not yet completely clear what kind of particles denoted by  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}^+ \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$  - are responsible for

the rate of the limiting step (2). It is proved that in moderately concentrated acid solutions the hydrated protonated particles (HPP) of type  $\text{S} \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}$  (by S acetone is denoted) are formed. There are two possible hypotheses concerning this problem.

1. In the limiting step all the possible protonated forms of acetone ( $n = 0, 1, \dots$  etc.) are participating. The HPP with enough large value at  $n$  undergo unimolecular change using one of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules from the hydration shell as nucleophile.

2. Only unhydrated particles  $\text{SH}^+$  are responsible for the rate slow step (2). The formation of HPP is important as a cause of a decrease of the  $\text{SH}^+$  concentration only.

In order to make an attempt to prove which of these two concepts should be preferred the kinetic of bromination of acetone was investigated in a large region of the concentrations of perchloric acid (from 0,5 up to 72 per. cent). The results obtained ( $k_I$  in  $\text{sec}^{-1}$  at  $15,0^\circ\text{C}$ ) are represented in Table 1. In Fig. 1. the plot of the  $\lg k_I$  ( $k_I$  is the first order rate constant in  $\text{sec}^{-1}$ ) vs.  $\text{H}_0$  is represented.

In the region  $+1,2 > H_0 > -0,5$  this plot is linear with the slope  $-0,97$ . The interval  $-0,5 > H_0 > -3,0$  is accompanied by the decrease of the slope and in the region  $-3,0 > H_0 > -5,4$  the  $k_1$  value remains practically constant. By  $H_0 < -5,4$  the decrease of the  $k$  values is established.

The applicability of both hypotheses cited was tested. According to the first one the constancy of  $k_1$  value in the region  $-3,0 > H_0 > -5,4$  could be explained assuming the unimolecular mechanism (4)  $k_1$  being equal to the true rate constant  $k_{o1}$  of the decomposition of the HFP. This assumption leads to the  $pK_\beta = -1,45$  for acetone.

At  $H_0 < -5,4$  the concentration of HFP with the number  $n$  of  $H_2O$  molecules attached,  $n$  being enough great to undergo the decomposition (4), is decreased.

At the same perchloric acid concentrations a remarkable change in ultraviolet spectra of acetone occurs (Fig. 2). This change is due to protonation of acetone according to (17).

A plot  $\lg \frac{[S...H^+nH_2O]}{[SH^+]}$  versus  $\lg a_{H_2O}$  gives us  $n = 2$  and

$K_{h2} = 710(7)$ . Kinetic data at  $H_0 < -5,4$  have been used for calculation of ratio  $J_2(6)$  by  $S...H^+nH_2O$  and  $S...H^+(n-2)H_2O$  are denoted particles, which respectively follow and don't follow the unimolecular reaction (4). The spectrophotometric ratio  $\lg \frac{[S...H^+nH_2O]}{[SH^+]}$  and the ratio  $J_2(6)$  are

quite close and in first assumption we made a conclusion that they are identical. So spectrophotometric values  $n = 2$  and  $K_{h2} = 710$  have been used for calculation of  $k_1$  values according to the first hypothesis, which describes now the experimental data in the whole range of  $HClO_4$  concentrations (0,5 - 72%) investigated. It must be stressed that only 4 adjustable parameters ( $k_{o1}$ ,  $K_\beta$ ,  $n$ ,  $K_{h2}$ ) are in these calculations.

The treatment according to the second hypothesis leads to Eq. (15) with 6 adjustable parameters, there is a small reason to prefer the first hypothesis.

Тартуский государственный университет  
ЗССР, г. Тарту, ул. Ванкооли, 18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том IV. Вып. I(II) март 1967 г.  
На русском и английском языках

---

Ответственный редактор В.А. Палы  
Корректор М.В. Кукина

Ротапринт ТГУ 1967. Печ. листов 13,75 (условных 12,75).

Учетн.-издат. листов 12,1. Тираж 1000 экз.

Бумага 30x42,1/4. Сдано в печать 27/III 67 г.

МВ 02866. Заказ № 160

Цена 1 руб.

Цена 1 руб.